Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

161. BAND, 2. HEFT

MIT 10 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 14. APRIL 1958)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1958

Z. anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 161 **Inhaltsverzeichnis** Heft 2

Originalabhandlungen

Seite

Majumdar, A. K., and B. R. Singh, Bismuthiol II as an Analytical Reagent. Part X. Estimation of Copper. With 2 Figures in the text 81

Feigl, F., and E. Jungreis, Ultramicro Detection of Iodine in Inorganic and Organic Compounds 87

Korkisch, J., A. Farag und F. Hecht, Eine neue Methode zur Bestimmung des Urans in Phosphaten, Kohlenaschen, Bauxiten usw. mittels Ionenaustausches. Mit 3 Textabbildungen 92

Majumdar, A. K., and J. G. Sen Gupta, Estimation of Palladium. Part I. α-Picolinic Acid as a Reagent. With 1 Figure in the text 100

Majumdar, A. K., and J. G. Sen Gupta, Estimation of Palladium. Part II. Quinaldinic Acid as a Reagent. With 1 Figure in the text 104

Pohl, F. A., und W. Bonsels, Die polarographische Bestimmung von Verunreinigungen in reinstem Indium. Mit 1 Textabbildung 108

Suryanarayana Murthy, T., and D. V. N. Sarma, Separation of Thorium from Rare Earths 114

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Jadavpur University, Calcutta-32 (India)

Bismuthiol II as an Analytical Reagent

Part X*

Estimation of Copper

By

A. K. Majumdar and **B. R. Singh**

With 2 Figures in the text

(Eingegangen am 7. November 1957)

In previous communications[2,3] it was shown that Bismuthiol II could be successfully employed as a reagent for the determination of several sulphide group members including platinum metals and that by the suitable choice of the complexing agents almost selective precipitation of silver, thallium and palladium could be made effective. This paper presents a study on the true nature of the copper complex and the use of the reagent for the determination of copper, both cuprous and cupric.

Divergent views are recorded in the literature regarding the formation of copper complexes with the reagents having an active mercapto group ($\rangle C = S \rightarrow \rangle C - SH$). Feigl[1] shows that the copper precipitate with mercapto-benzothiazole is not an inner metallic cupric complex $Cu(SR)_2$ as suggested by Spacu and Kuraš[4] but is actually a cuprous salt, as formed by copper with thiocyanate or xanthate, mixed with an equivalent quantity of the water insoluble disulphide of the mercaptan, and of composition $Cu_2(SR)_2 + (R—S—S—R)$. Welcher[6] reports that a warm solution of copper acetate treated with mercapto phenyl thiothiodiazolone (Bismuthiol II) gives a yellow precipitate of composition $2[Cu^{I}(C_8H_5N_2S_3)]$. $C_8H_6N_2S_3$ and the same reaction in the cold produces a brownish-yellow dihydrate. Watt and Boyd[5] suggest the composition of the complex to be $Cu(C_8H_5N_2S_3)_2$.

We find the copper to form two complexes, one yellow, cuprous and the other yellowish-brown, cupric, of compositions $Cu \cdot C_8H_5N_2S_3$ and $Cu(C_8H_5N_2S_3)_2$ respectively. The complexes are stable in mineral acids, acetic, tartaric and citric acids and the most unusual property of the cuprous complex, as against the cupric, is that the former is insoluble in EDTA solution, while the latter is soluble. Even in organic solvents, as chloroform and ethyl acetate, the cupric complex has a higher solubility. The melting points of cupric and cuprous complexes are respectively 148° C and 198° C and their decomposition temperatures are 250° C and 300° C.

* Part IX: See Z. analyt. Chem. **156**, 265 (1957).

As an insoluble cupric complex, copper is estimated from solution maintained at any acidity from 0.1 N to p_H 6.2 and separated in presence of a large number of ions, such as of alkalis, alkaline earths, vanadate, molybdate and tungstate that remain in solution at the p_H of copper precipitation, of beryllium, iron, aluminium, chromium, titanium, thorium, zirconium and uranium (UO_2^{2+}) that are without effect on the reagent when prevented from hydrolysis by an alkali tartrate. Among the sulphide group members, manganese, cobalt and nickel are not precipitated, the effects due to bismuth, arsenic, antimony, tin and zinc are masked by tartaric acid and those due to silver and mercury with an excess of potassium iodide. Palladium, cadmium, lead and thallium (Tl^+) interfere, so also zinc when present in higher amounts.

The stability of the cupric EDTA compound being decidedly higher than that of the cuprous at a high p_H, the separation of copper as cuprous-bismuthiol II complex from other ions, which require masking before the precipitation of copper by the reagent, with EDTA in presence of ammonium acetate, is not possible as the cuprous is thereby changed quickly to cupric state. But if the cuprous complex of the reagent is once precipitated from an acid solution in presence of EDTA, it is stable in presence of ammonium acetate even when digested with it at a temperature of about 100° C. Thus as cuprous-bismuthiol II complex, copper is estimated from solutions with the maximum acidity of 0.1 N in mineral acid, 1.0 N in acetic acid or maintained at any p_H up to 7.0, higher p_H gives low results, and is separated from mercury and silver with potassium iodide, and palladium with potassium cyanide. EDTA along with potassium iodide masks the effect due to cadmium,lead and zinc. Excepting thallium and bismuth, all the other ions are left in solution in the same way as during the separation of the cupric ion.

Experimental

Reagents and Apparatus

Chemicals used were of highest purity available. Reagents and standard solutions used were the same as reported in earlier papers[2,3].

A standard solution of copper sulphate was prepared from an A.R. B.D.H. sample of $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ and the copper content of the solution was determined iodometrically from an aliquot.

A 0.5% aqueous solution of the reagent, potassium salt of bismuthiol II (m. p. 248° C), was used as the precipitant for copper.

p_H-Determinations were made with a Cambridge p_H indicator.

Composition and Thermal Stability of the Copper Complexes

Cupric complex was prepared by the dropwise addition of the reagent solution to a hot solution of copper sulphate containing a few grams of ammonium nitrate. The precipitated yellowish-brown compound was filtered, washed and dried at 105 to 110° C. A weighed portion of the compound was ignited to oxide, dissolved in

nitric acid, fumed with sulphuric acid and its copper content was determined iodometrically. For sulphur, the procedure described in earlier papers[2,3] was followed.

Thus, the composition was found to be $Cu(C_8H_5N_2S_3)_2$.

% Cu calc. 12.36, found 12.33; % S calc. 37.42, found 37.0.

For the preparation of cuprous complex, an excess of potassium iodide was added to the copper sulphate solution and, after the removal of iodine by a few drops of sulphurous acid, the solution was warmed and the copper was precipitated as a pure yellow cuprous compound by the dropwise addition of the required amount of the reagent solution. The precipitate, after filtration, washing and drying at 105 to 110° C, was analysed in the same way as stated above.

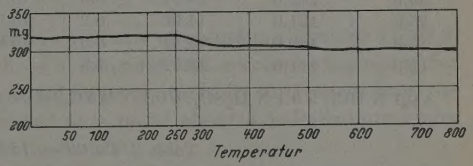


Fig. 1. Thermolysis curve of the cupric-Bismuthiol II complex

The complex was found to have the composition $CuC_8H_5N_2S_3$.

% Cu calc. 22.01, found 22.10; % S calc. 33.29, found 33.00.

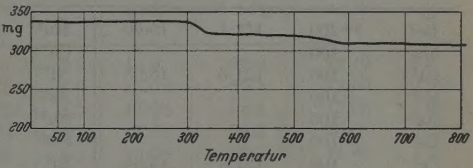


Fig. 2. Thermolysis curve of the cuprous-Bismuthiol II complex

Both the cuprous and the cupric compounds were found to be stable in presence of dilute hydrochloric, sulphuric, nitric and acetic acids and also in tartaric and citric acids. Compared to cupric, cuprous compound was found to be insoluble in solution of EDTA or in organic solvents, as chloroform and ethyl acetate, while the former was fairly soluble. The melting point of cupric was lower to that of cuprous complex, the temperatures being respectively 148° C and 198° C. The thermolysis curves (Figs. 1 and 2) showed them to be stable up to a maximum of 250° C for cupric and 300° C for cuprous.

Estimation of Copper

Procedure I. As Cupric-Bismuthiol II Complex

To an acid solution of copper sulphate, containing 1—2 g of ammonium nitrate, diluted to a volume of 125 ml and warmed on a boiling waterbath was added dropwise with stirring the reagent solution till the precipitation of copper was complete. The precipitate, after digestion for a few minutes, was filtered, washed with warm water, dried at 105—110° C and weighed. The weight of the copper compound, multiplied by the factor 0.1236, gave the copper content of the precipitate. Thus the copper was estimated from solutions having a maximum acidity of 0.1 N with respect to hydrochloric and sulphuric acids and 0.5 N with acetic acid. With nitric acid, (0.1 N), an abnormal decomposition of the reagent present in excess

was noticed. Even at lower acidity up to a maximum p_H of about 6.2, the precipitation of copper was complete and quantitative but at an higher p_H, the copper complex showed an increased solubility (cf. Table 1).

Table 1

Cu taken mg	Wt. of ppt. mg	Cu found mg	p_H	Cu taken mg	Wt. of ppt. mg	Cu found mg
15.0	121.6	15.03	4.8	15.0a	122.0	15.07
30.0	242.0	29.91	5.0	15.0b	121.6	15.03
15.0	121.0	14.96	6.2	15.0c	166.0	20.51
15.0	120.0	14.84	6.5	15.0d	121.0	14.96
15.0	111.0	13.72	7.8			

a 0.1 N HCl; b 0.1 N H_2SO_4; c 0.1 N HNO_3; d 0.5 N acetic acid.

Table 2. *Cu taken, 15.0 mg*

Ions	added mg	Wt. of ppt. mg	Cu found mg	Ions	added mg	Wt. of ppt. mg	Cu found mg
Be^{2+}	200	121.4	15.00	Mn^{2+}	100	121.6	15.03
Mg^{2+}	100			Co^{2+}	100		
Ca^{2+}	100	121.6	15.03	Ni^{2+}	100		
Sr^{2+}	100			As^{3+}	150	121.6	15.03
Ba^{2+}	100			Sb^{3+}	150	121.4	15.00
Fe^{3+}	100			Sn^{2+}	150	122.0	15.09
Cr^{3+}	100	121.8	15.04	Bi^{3+}	150	123.0	15.21
Al^{3+}	100			Zn^{2+}	50	122.0	15.09
R_2O_3*	200	121.6	15.03	Zn^{2+}	100	124.0	15.33
Ti^{4+}	100			Ag^{1+}	100	123.0	15.21
Zr^{4+}	100	121.8	15.04	Hg^{2+}	100	122.4	15.13
Th^{4+}	100			VO_3^{1-}	100	121.6	15.03
UO_2^{2+}	100			MoO_4^{2-}	100		
				WO_4^{2-}	100		

* R_2O_3 = rare earths.

By the above procedure, the copper was determined in the presence of alkalis, alkaline earths and salts of manganese, cobalt and nickel that did not react with the reagent. Ions of iron, aluminium, chromium, titanium, rare earths, beryllium, thorium, zirconium and uranium (UO_2^{2+}) that usually hydrolysed, bismuth, arsenic, antimony, tin (Sn^{2+}) and zinc that formed precipitate with the reagent and the ions of molybdate, vanadate and tungstate were kept in solution by the addition of tartaric acid (1—4 g) and maintaining the p_H of the solution between 4 and 6 before the precipitation of copper; in the case of bismuth, a p_H of about 6 was essential. The effect due to silver and mercury (Hg^{2+}) was masked with potassium iodide (5—20 g) which helped them to form soluble complexes and allowed the precipitation of copper at a p_H of about 5—6 (cf. Table 2).

Procedure II. As Cuprous-Bismuthiol II Complex

An excess of potassium iodide to dissolve the cuprous iodide formed was added to a slightly acid solution of copper sulphate and the iodine liberated was reduced when so needed to iodide by a few drops of a saturated solution of sulphur dioxide. The solution was then heated and from this hot solution copper was precipitated as the cuprous complex by the dropwise addition of the reagent with stirring. The precipitate, after digestion for a couple of minutes, was filtered, washed, dried and weighed in the same way as stated above under Procedure I. The weight of the cuprous compound, multiplied by the factor 0.2201, gave the amount of copper present.

Instead of potassium iodide, an excess of potassium cyanide (1—2 g) could as well be used both as a reducing and a complexing agent for cuprous ion and the copper could be precipitated by the reagent from the boiling hot solution maintained at a p_H of about 4.5. Palladium under this condition would remain in solution.

Table 3

Cu taken mg	Wt. of ppt. mg	Cu found mg	p_H	Cu taken mg	Wt. of ppt. mg	Cu found mg	p_H
7.5	34.2	7.56	2.9	15.0	69.0	15.19	6.9
15.0	68.2	15.01	3.0	15.0b	69.4	15.06	0.62
30.0	135.5	29.82	3.2	15.0c	68.4	15.06	0.60
15.0a	67.0	14.75	4.7	15.0d	68.2	15.01	0.64
7.5a	33.8	7.44	4.5	15.0e	67.8	14.92	1.6

a 1—2 g KCN; b 0.1 N HNO_3; c 0.1 N HCl; d 0.1 N H_2SO_4; e 7 ml acetic acid.

Table 4. *Cu taken, 15.0 mg*

Ions	added mg	Wt. of ppt. mg	Cu found mg	Ions	added mg	Wt. of ppt. mg	Cu found mg
Ag	100	68.8	15.15	Cd	150	67.6	14.88
Hg	100	68.4	15.05	Pb	150	67.8	14.92
Zn	200	68.8	15.15				

Copper thus was estimated from solution 0.1 N in mineral acids, 1 N in acetic acid or from solutions at any p_H up to a maximum of about 7 adjusted by ammonium acetate. The presence of an excess of ammonia or a p_H over 7 increased the solubility of the complex (cf. Table 3). An excess of potassium iodide, used for the reduction of copper, kept both mercury and silver in solution and the addition of EDTA, after the addition of potassium iodide, followed by quick precipitation at room temperature and digestion on hot waterbath helped to mask the interfering effect due to cadmium, lead and zinc (cf. Table 4). EDTA, at an elevated temperature or on prolonged standing at room temperature and specially in presence of ammonium acetate, converted the cuprous iodide to cupric-EDTA chelate compound.

Tartaric acid (2—5 g), at a p_H between 4 and 7 adjusted with ammonium acetate, helped the separation of copper from iron, aluminium, chromium, titanium, rare earths, thorium, zirconium, uranium (UO_2^{2+}), beryllium, arsenic, antimony, tin, arsenate, molybdate, vanadate, tungstate and phosphate. The alkalis, alkaline earths, manganese, nickel and cobalt had no effect.

Summary

With copper, bismuthiol II forms both cuprous and cupric complexes which are stable in mineral acids, acetic, citric and tartaric acids and the cuprous complex compared to cupric is insoluble in EDTA solution as well in organic solvents. The melting points of both cupric and cuprous complexes are respectively 148° C and 198° C. As an insoluble cupric complex copper is estimated from solutions having a maximum acidity of 0.1 N in hydrochloric or sulphuric acid and of 0.5 N in acetic acid. Even at a lower acidity, up to a p_H of about 6.2, the precipitation of copper is quantitative but at a p_H higher than 6.2 the copper complex shows an increased solubility. By the proper control of p_H and by suitable masking agents, it is possible to separate copper from almost all the ions except palladium, cadmium, lead and thallous ions.

Cuprous complex, being more stable and insoluble and having practically the same tolerance to an acid solution or to a solution at a high p_H, helps towards a more complete separation of copper from all the ions stated except the thallous and bismuth.

References

[1] Feigl, F.: Chemistry of Specific, Selective, and Sensitive Reactions. New York: Academic Press Inc. 1949, p. 238. — [2] Majumdar, A. K., and M. M. Chakrabartty: Z. analyt. Chem. **154**, 262 (1957); **155**, 1, 7 (1957); **156**, 103 (1957). — [3] Majumdar, A. K., and B. R. Singh: Z. analyt. Chem. **154**, 413 (1957); **155**, 81, 86, 166 (1957); **156**, 265 (1957). — [4] Spacu, G., and M. Kuraš: Z. analyt. Chem. **102**, 24, 108 (1935). — [5] Watt, G. W., and M. E. Boyd: J. Amer. chem. Soc. **69**, 185 (1947). — [6] Welcher, F. J.: Organic Analytical Reagents, Vol. IV. New York: D. van Nostrand Co., Inc. 1948, p. 130.

Prof. Dr. A. K. Majumdar, Jadavpur University, College of Arts and Science, Calcutta-32 (India)

Laboratório da Produção Mineral, Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro, Brasil

Ultramicro Detection of Iodine in Inorganic and Organic Compounds

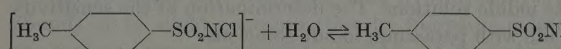
By

F. Feigl and E. Jungreis

(Translated by R. E. Oesper, University of Cincinnati)

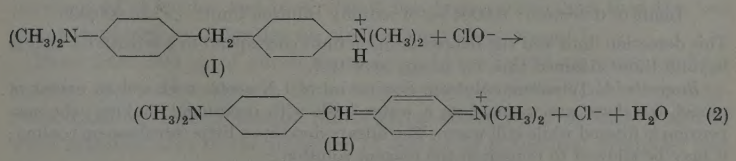
(Eingegangen am 25. November 1957)

It was shown in a paper[1] dealing with the use of color reactions for the detection of organic oxidants in spot test analysis that aqueous solutions of chloramine T (sodium salt of p-toluene sulfochloramide), no matter what their concentrations, do not react with tetrabase (N,N′-tetramethyldiaminodiphenylmethane). Depending on the quantity of chloramine T, a solution of the acetate of the base yields a more or less intense blue color, which gradually goes over toward green to yellow. If the oxidant is sufficiently diluted, the color reaction is so slow that its occurence is visible only after several minutes. This finding indicates that the hydrolysis of chloramine T in dilute solution



(1)

yields a concentration of ClO^- ions that is inadequate to oxidize tetrabase (I) to the blue quinoidal compound (II)



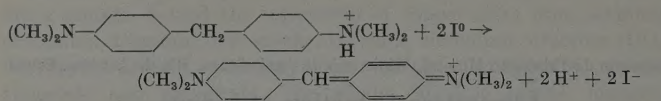
(2)

a result easily obtained with many inorganic oxidants[2].

It has now been found that a colorless solution containing chloramine T and tetrabase acetate (which is weakly acidic because of the hydrolysis of the acetate) readily gives the color reaction (2) on the addition of a slight quantity of iodine. This action involves a catalytic acceleration through the participation of iodide ions and iodine in two rapid partial reactions. The hypochlorite concentration in the reaction mixture is sufficient to oxidize iodide ions to iodine

$$ClO^- + 2\,I^- + 2\,H^+ \rightarrow Cl^- + H_2O + I_2 \qquad (3)$$

which then reacts with tetrabase



$$(CH_3)_2N\text{–}C_6H_4\text{–}CH_2\text{–}C_6H_4\text{–}\overset{+}{N}H(CH_3)_2 + 2\,I^0 \rightarrow$$

$$(CH_3)_2N\text{–}C_6H_4\text{–}CH{=}C_6H_4{=}\overset{+}{N}(CH_3)_2 + 2\,H^+ + 2\,I^- \qquad (4)$$

to produce a blue color. The regenerated iodide ions again react with the hypochlorite ions delivered by the hydrolysis equilibrum solution (1) to yield iodine which oxidizes the tetrabase. Accordingly, the interplay of (3) and (4) can repeat itself indefinitely. Summation of reactions (3) and (4) gives the redox reaction (2) in which the catalytically active iodide ions do not appear. Accordingly, this is a typical intermediate reaction catalysis.

Minimal quantities of iodide suffice to initiate the catalysis. This makes possible a specific test for iodine which, if conducted under conditions that are readily realized, is far more sensitive than any chemical test for iodine hitherto reported. The new method of detecting iodine is especially useful when other methods fail because they have insufficient sensitivity. It may be accomplished as a spot reaction with a single drop (0.05 ml) using Procedure I, or it may be applied on the macro scale with 10 ml of the test solution using Procedure II. The same limits of identification are obtained by both procedures, but at very diverse dilutions. It is essential to emply neutral or if need be slightly acidified (acetic acid) dilute iodide solutions. The determination of the sensitivity of the test was made with potassium iodide solutions.

Procedure I. A spot plate is used. A drop of the test solution is united with one drop of reagent solution A and a drop of reagent solution B. Depending on the quantity of iodine, a more or less intense blue color appears immediately or within several seconds.

Limit of detection: 0.0004 μg of iodine; Dilution limit: 1 : 125,000,000.

This detection limit and the related dilution limit correspond to a sensitivity that is beyond those attained thus far in any spot test.

Reagents: A. Tetrabase solution. Several ml of 1 N acetic acid and an excess of purest tetrabase are warmed on a water bath with occasional shaking; the suspension is filtered while still warm. The filtrate deposits a little tetrabase on cooling; it may be allowed to remain in the reagent solution.

B. 0.015% solution of purest chloramine T in distilled water.

Procedure II. A test tube is used. A drop of 0.4% aqueous chloramine T solution is added to 10 ml of the test solution and a drop of tetrabase acetate solution is then introduced. The mixture is shaken. A more or less intense blue color appears at once or within a few seconds according to the amount of iodine present.

Limit of detection: 0.0004 μg of iodine; Dilution limit: 1 : 25,000,000,000

When quantities of iodine approaching the detection limit are being sought it is best to conduct comparison tests with 1 drop or 10 ml of distilled water. The reaction mixture containing no iodine develops a blue color so slowly that the difference in the rates between the catalyzed and uncatalyzed reaction, and hence, of the presence or absence of the catalytically active iodine, is readily perceived.

The blue colorations yielded by Procedures I and II are not permanent. On standing they change to greenish yellow or yellow, and the rate of this change is dependent on the quantity of iodine present. There is practically no change in the system containing no iodine. It is likely that the blue product is a molecular compound of tetrabase and the p-quinoneimide. This postulate is supported by the fact that addition of tetrabase restores the blue color to a solution that has turned green.

It is in conformity with the great sensitivity of the catalytic test for iodine that as little as milligram amounts of the practically water-insoluble iodides of silver, mercury, lead, univalent copper and thallium, readily reveal their iodine content by Procedures I and II. The rate at which the blue color appears and its intensity are in line with the various solubilities and rates of solution of these iodides.

It is notable that several organic iodine compounds give a decided positive reaction in both the solid state and in alcohol solution by either procedure. This is readily understood as due to hydrolysis in the case of iodoform. However, great sensitivity (about 0,2 μg) is likewise exhibited by erythrosin, Rose Bengal and 7-iodo-8-hydroxy-quinoline-5-sulfonic acid, which were not expected to undergo hydrolysis. In contrast, a weak iodide reaction is given by p-iodomandelic acid, none by p-iodoacetanilide, 3-iodobenzoic acid, and 2-amino-3,5-diiodobenzoic acid. The material available has been insufficient to establish whether these findings are due to iodide ions stemming from hydrolysis of organic iodine compounds or to slight contamination by inorganic iodide. If the latter is the case, the present procedures could be of interest in testing the purity of organic iodine compounds.

With regard to the specificity of the catalytic detection of iodine in the presence of chlorides and bromides it has been established that the test is not impaired by chlorides no matter what their amount.

More than 500 μg of alkali bromide yield a slight blue color, and for reasons that are unknown, bromide interferes with the iodide ion catalysis. However, the detection limits given above for Procedure I and II were attained also in the presence of 400 μg of potassium bromide; this corresponds to a limiting proportion of 1 : 1,000,000.

Detection of Iodine in Drinking-, Mineral- and Sea Water

Iodine is known to be a biogenic trace element[3] and its diminished content or complete absence in domestic water supplies or foods is definitely related to the occurence of goitre*. Accordingly, the domestic water supplies of regions in which goitre is not endemic should contain traces

* The use of iodized table salt, prescribed in many countries, is one means of combatting the lack of iodine. The test described in this paper serves admirably as a simple and reliable means of detecting such medicated salt.

of iodine. Trials with 5 ml of the municipal waters in Rio de Janeiro, São Paulo and Niteroi gave a positive response to the catalytic test for iodine by Procedure II. On the other hand, the result was negative with a sample taken from the State of Bahia.

When testing mineral water containing much iodine, a single drop should suffice, in view of the high sensitivity of the test, to yield a blue color when Procedure I is used. The trials confirming this assumption have not been carried out as yet because of the lack of appropriate samples.

Procedures I and II had to be modified somewhat when sea water was tested for iodine because the chloramine T was consumed by the oxidizable organic contaminants. The following procedure was successfully employed for the rapid and reliable detection of iodine in sea water.

Procedure III. One drop of sea water is mixed with several mg of magnesium carbonate in a hard glass centrifuge tube. The suspension is taken to dryness and the residue ignited briefly. After adding a drop or two of distilled water and stirring with a fine glass rod the suspension is centrifuged. The test is conducted by Procedure I on one drop of the clear liquid. A strong blue color appears immediately.

Procedure IV. A test tube is used. One drop of sea water is added to 10 ml of distilled water and then 1 drop of 0,4% chloramine T solution and 1 drop of tetrabase acetate solution are introduced. An intense blue color appears immediately when the mixture is shaken.

Procedures III and IV might be advisable for testing iodine-containing mineral waters which may contain oxidizable contaminants or traces of iron(II)-salts or hydrogen sulfide.

Detection of Iodine in Organic Compounds

When small samples of organic iodine compounds are ignited with magnesium oxide to produce magnesium iodide and the water extract of the ignition residue tested, the response to the catalytic iodine test is feeble and falls far short of the anticipated intensity. The loss of iodine is not due to volatilization of hydrogen iodide or iodine when the organic material burns* but rather to the decomposition of the magnesium iodide formed. The following experiments establish these facts.

Single drops of 0.1% potassium iodide solution were evaporated in a micro crucible. The residue was ignited and then dissolved in 10 ml of water. The cooled solution was then tested by Procedure II. The known iodine content of 50 μg should have yielded an intense blue color.

* It is not generally known that when numerous organic compounds containing halogens are burned there is production not only of the corresponding halogen hydracids, but also in most cases of elementary halogen. The latter is readily detected by starch-iodide paper. The production of free halogen is due not to direct release but to the forming of anhydrous halogen hydracid, which is rapidly oxidized in the air to free halogen. Possibly this sequence of reactions could serve as the basis of a rapid though not very sensitive procedure for detecting halogen in organic compounds.

Actually, the test turned out to be negative or very faint. These findings, which incidentally are well suited to lecture demonstration purposes, agree with the observations by SCHULZE[4] who found that iodides are oxidized when heated in contact with air.

It is very likely that the decomposition of potassium iodide on dry heating is not due directly to the oxidation $2KI + O \rightarrow K_2O + I_2$, but instead to the initial formation of potassium iodate, which in turn reacts with iodide to give free iodine. Summation of the reactions

$$KI + 3\,O \rightarrow KIO_3 \quad \text{and} \quad KIO_3 + 5KI \rightarrow 3K_2O + 3\,I_2$$

yields the equation given above for the direct oxidation of potassium iodide.

It has now been found that the iodine losses during the pyrolysis of organic compounds can be avoided entirely or at least greatly diminished by heating the sample along with magnesium carbonate in a small glass tube. The reason obviously is that the thermal decomposition of the magnesium carbonate provides a CO_2-atmosphere, which prevents the access of air and hence, hinders or eliminates the oxidative decomposition of the magnesium iodide. A rapid and reliable test for iodine in organic compounds is thus made feasible; only minimal amounts are needed.

Procedure V. A hard glass micro centrifuge tube is used. A small quantity of the sample (solid or dissolved) is mixed with several mg of magnesium carbonate and taken to dryness if need be. A short heating over a microflame follows. After cooling, 1—2 drops of water are added; the mixture is stirred with a thin glass rod and centrifuged. A drop of the clear solution is then subjected to Procedure I or II.

Positive response was obtained with: 0.02 μg of p-iodomandelic acid; 0.02 μg of 7-iodo-8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid; 0.005 μg of erythrosin; 0.005 μg Rose Bengal; 0.002 μg of p-iodoacetanilide; 0.001 μg of 2-amino-3,5-diiodobenzoic acid; 0.001 μg of 3-iodobenzoic acid.

The blue color produced by Procedure II in 10 ml of a test solution can be compared with the intensity of the blue obtained in a solution of known iodine content. Since the blue solutions are stable only for short periods, it is advisable to employ methylene blue solutions for colorimetric comparisons, using such concentration ranges as correspond to the intensities normally yielded by the iodide test. In this way it is possible to obtain orientating estimates of the iodine content of the sample, which in some cases will have to be diluted suitably beforehand. The color of a 0.1% methylene blue solution matches a content of 2 mg iodine per liter. If lesser amounts of iodine are to be determined, this parent methylene blue solution can be diluted appropriately.

Zusammenfassung

Die Redoxreaktion zwischen Chloramin T und dem Acetat der Tetrabase, die sehr langsam zu einer blauen wasserlöslichen p-chinoiden Verbindung führt, wird durch Jodionen katalytisch beschleunigt. Darauf

läßt sich bei Einhaltung leicht realisierbarer Bedingungen ein Nachweis von Jod begründen, der eine Erfassungsgrenze von 0,0004 μg in einem Tropfen und in 10 ml besitzt. Die entsprechenden Verdünnungsgrenzen sind 1 : 125000000 bzw. 1 : 25000000000.

Der neue Nachweis ist anwendbar zur schnellen Prüfung auf Jod in Trink-, Mineral- und Meerwasser ohne vorherige Anreicherung durch Eindampfen. In organischen Verbindungen kann Jod eindeutig und mit mikroanalytischen Erfassungsgrenzen nachgewiesen werden.

Es besteht begründete Aussicht auf eine Anwendung der Katalysenreaktion zur colorimetrischen Bestimmung minimaler Jodmengen.

References

[1] Feigl, F., and R. A. Rosell: Z. analyt. Chem. **159**, 335 (1957/58). — [2] Prodinger, W.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **36/37**, 580 (1951); cf. Z. analyt. Chem. **135**, 436 (1952). — [3] Scharrer, K.: Biochemie des Jods, in C. Oppenheimer, Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, 2. Aufl. Ergänzungsband, p. 282, Jena, 1900. — [4] Schulze, H.: J. prakt. Chem. **21**, 421 (1880).

Prof. Dr. F. Feigl, Ministério da Agricultura, Lab. Prod. Mineral, Av. Pasteur 404 Rio de Janeiro (Brasil)

Aus dem II. Chemischen Universitätsinstitut Wien
(Lehrkanzel für analytische Chemie)

Eine neue Methode zur Bestimmung des Urans in Phosphaten, Kohlenaschen, Bauxiten usw. mittels Ionenaustausches*

Von
J. Korkisch, A. Farag und F. Hecht

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 27. November 1957)

I. Einleitung

Die Bestimmung von Mikrogrammengen Uran in Phosphaten nach Durchführung einer einzigen Trennungsoperation bei gleichzeitiger Anwesenheit großer Mengen der Kationen Eisen(III), Aluminium, Calcium, Magnesium usw. stellte bis jetzt noch immer ein schwieriges mikroanalytisches Problem dar. Mittels der früher mitgeteilten Methode zur Schnellbestimmung des Urans in Mineralien[6] schien unter Umständen die Möglichkeit gegeben zu sein, das Uran auch in Phosphaten nach Durchführung einer einzigen Säulenoperation unter Verwendung des stark

* Herrn Prof. Dr. Ernst Philippi zum 70. Geburtstag gewidmet.

basischen Anionenaustauschers Amberlite IRA-400 (NO_3^-) quantitativ zu bestimmen.

Eine kritische Untersuchung dieser Methode ergab jedoch, daß sie nur bei phosphorsäurearmen Materialien reproduzierbare Werte liefert und eine genaue Uranbestimmung ermöglicht.

Aus diesen Gründen, und um eine Extraktion des Urans mit Äther nach E. Hahofer u. F. Hecht[1] vermeiden zu können, wurde von uns die vorliegende Methode zur raschen und quantitativen Bestimmung von Mikrogrammengen Uran in Phosphaten usw. entwickelt. Das Uran wird aus einer 4n Salzsäurelösung, die Ascorbinsäure enthält, als negativ geladener Uran(VI)-chloridkomplex vom stark basischen Anionenaustauscher Amberlite IRA-400 (Cl^-) festgehalten. In der Probe anwesende Ionen, wie die der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, des Aluminiums, Chroms usw. sowie große Mengen Phosphorsäure, stören die Säulenoperation nicht, da sie vom Austauscher überhaupt nicht festgehalten werden. Anwesende Eisen(III)-ionen werden mittels Ascorbinsäure so wirksam in den zweiwertigen Zustand übergeführt, daß beim Waschen des Harzes mit ascorbinsäurehaltiger, 4n Salzsäure im Effluenten nur sehr geringe Eisenmengen nachweisbar sind. Bei der anschließend erfolgenden Elution des Urans mit 1n Salzsäure enthält das Eluat nur mehr sehr geringe Mengen von zweiwertigem Eisen. Eine praktisch quantitative Trennung des Urans vom Eisen erfolgt in den Grenzen des Verhältnisses Uran : Eisen = 1 : 10000. Die Abtrennung gleichzeitig anwesender Phosphorsäure sowie der oben erwähnten Kationen findet bei jedem beliebigen Verhältnis quantitativ statt.

Die vorliegende Methode stellt daher eine wertvolle Ergänzung der in unserem Laboratorium entwickelten Anreicherungs- und Abtrennungsverfahren für Mikrogramm- und Milligrammengen Uran dar[2,4,5,6].

Die Endbestimmung des Urans erfolgte auf polarographischem Wege unter Anwendung der katalytischen Nitratwelle[2] sowie fallweise fluorimetrisch (siehe Tab. 4, S. 98).

II. Lösungen und Reagentien

a) Ionenaustauscher: Der stark basische Anionenaustauscher Amberlite IRA-400 (0,1—0,3 mm; Cl^-) wurde wie üblich gereinigt[7].

b) Uranstandardlösungen: Einer mit 8-Hydroxychinolin eingestellten, stark salpetersauren Uranylnitratlösung, die 0,9994 mg Uran/ml enthielt, wurden 20 ml entnommen und mit dest. Wasser auf 100 ml aufgefüllt: 1 ml = 199.8 μg Uran. 3 ml dieser Lösung wurden mit 0,01n Salpetersäure (p. a.) auf 250 ml aufgefüllt: 1 ml = 2,39 μg Uran.

c) Lösungen anderer Elemente: Es wurden Standardlösungen einer großen Anzahl von Elementen verwendet.

d) Ascorbinsäure: Es wurde reine Ascorbinsäure der Wiener Heilmittelwerke benützt.

e) Salzsäurelösungen: 1,0n, 4,0n und konz. Salzsäure p. a.

III. Apparaturen

Die Trennungsoperationen wurden mit Ionenaustauschersäulen des von uns schon mehrmals beschriebenen Typs[2,4,6] unter Einhaltung der dort angegebenen Dimensionen durchgeführt. Der zur quantitativen Endbestimmung des Urans verwendete Polarograph sowie die genauen Meßbedingungen und die Auswertung der Polarogramme[3] wurden ebenfalls schon in früheren Arbeiten[2,3,4,5] genau beschrieben, so daß hier nicht weiter darauf eingegangen wird. Das zur fluorimetrischen Uranbestimmung verwendete Fluorimeter wird an anderer Stelle ausführlich besprochen[8].

IV. Versuche zur Trennung des Urans von Phosphorsäure und Eisen bei verschiedenen Salzsäurekonzentrationen

5 ml einer Eisen(III)-chloridlösung (d. i. 100 mg Fe) und 1 g Ammoniumhydrogenphosphat wurden zusammen mit 4 ml der Uranstandardlösung, die 2,39 μg Uran/ml enthielt, auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde unter gelindem Erwärmen in 100 ml 5n Salzsäure gelöst, die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt und innerhalb 1 Std portionsweise zur Reduktion des Eisens mit Ascorbinsäure versetzt, bis sich die Farbe der Lösung nicht mehr veränderte. Dazu waren 5 g Ascorbinsäure erforderlich.

Die noch ziemlich stark gelb gefärbte Lösung (nicht reduzierte Eisen(III)-ionen als Eisen(III)-chloridkomplex vorliegend) wurde dann durch das mit 50 ml einer ascorbinsäurehaltigen 5n Salzsäurelösung vorbehandelte Harzbett fließen gelassen. Nach beendeter Sorption wurde das Harz mit 100 ml ascorbinsäurehaltiger 5n Salzsäure gewaschen.

Hierauf wurde Uran mit 100 ml 1n Salzsäure eluiert. Dem Eluat wurden 10 ml entnommen und in einer Quarzschale auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde zur Entfernung der Ascorbinsäure geglüht, nach dem Erkaltenlassen der Schale mit 10 ml 4n Salzsäure versetzt und die Lösung erneut auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Anschließend wurde die polarographische Messung durchgeführt, wobei das Uran quantitativ wiedergefunden wurde. Das Eluat enthielt jedoch infolge der ungenügenden Reduktion des Eisen(III)- zum Eisen(II)-chlorid in der Sorptionslösung relativ viel Eisenionen, aber keine Spur von Phosphorsäure.

Bei Verwendung von 4n Salzsäure war die im Eluat auftretende Eisenmenge derart gering, daß hier die Trennung des Urans vom Eisen praktisch quantitativ erfolgte. Ebenso war keine Phosphorsäure nachweisbar, so daß das Uran störungsfrei und quantitativ wiedergefunden werden konnte.

Analoge, mit 3n, 1n und 0,1n Salzsäurelösungen durchgeführte Versuche zeigten, daß sich in diesen Fällen wohl das Eisen(III) völlig quantitativ mit Ascorbinsäure reduzieren ließ, das Uran dagegen aus 3n Salzsäure nur zu 25% und aus 1n und 0,1n Salzsäure überhaupt nicht vom Austauscher festgehalten wurde.

Um festzustellen, ob eine Vergrößerung der Chloridionenkonzentration die Adsorbierbarkeit des Uran(VI)-chloridkomplexes am Austauscher erhöht, wurden die 3n, 1n und 0,1n Salzsäurelösungen mit Ammoniumchlorid gesättigt und drei Versuche analog zu den oben beschriebenen ausgeführt.

Die Ergebnisse dieser Versuche zeigten, daß das Uran aus den mit Ammoniumchlorid gesättigten 3n, 1n und 0,1n Salzsäurelösungen zu 74, 63 und 60% vom Austauscher festgehalten wurde.

Aus allen diesen Versuchen geht also eindeutig hervor, daß bei Verwendung von 4n Salzsäure die besten Ergebnisse erzielt wurden. Alle weiteren Versuche wurden daher unter Verwendung dieser Salzsäurekonzentration durchgeführt.

V. Einfluß von Chloridionen

Im Anschluß an die oben beschriebenen Versuche wurden die Adsorbierbarkeit des Uran(VI)-chloridkomplexes am Austauscher sowie dessen Trennung von Eisen und Phosphorsäure in 4n Salzsäure, die variable Mengen von Ammoniumchlorid enthielt, untersucht.

Für diese Versuche, die analog zu obigen durchgeführt wurden, wurden jeweils 100 μg Uran, 100 mg Eisen und 1 g Ammoniumhydrogenphosphat verwendet. Die fünf benutzten 4n Salzsäurelösungen waren zu 0, $^1/_4$, $^1/_2$, $^3/_4$ bzw. vollständig mit Ammoniumchlorid gesättigt. In allen Fällen wurde das Uran quantitativ wiedergefunden.

Bei einem Versuch mit ammoniumchloridfreier 4n Salzsäure war die Sorptionslösung nur äußerst schwach gelb gefärbt. Die bei den anderen Ammoniumchloridkonzentrationen erhaltenen Färbungen waren schon ausgeprägter. Diese Experimente zeigten ebenfalls wieder, daß bei Verwendung von ammoniumchloridfreier 4n Salzsäure nach der Trennung des Urans von Eisen und Phosphorsäure im uranhaltigen Eluat praktisch keine die polarographische Endbestimmung störende Eisenmenge vorhanden war. Die Störung durch Eisen, die bei der Uranbestimmung im Eluat des mit 4n Salzsäure (die an Ammoniumchlorid gesättigt war) durchgeführten Versuches auftrat, war relativ gering, aber dennoch größer als bei allen anderen Experimenten.

Um eine vollständige Trennung des Urans vom Eisen zu erzielen, soll daher die Sorptionslösung nicht wesentlich stärker als 4n an Salzsäure sein und so wenig als möglich Chloridionen enthalten. Es ist deshalb ratsam, bloß 0,5 g oder weniger der Probe mit der nur 5—6fachen Menge Soda aufzuschließen, um die durch die Abtrennung der Kieselsäure mit Salzsäure erfolgende Zunahme der Chloridionenkonzentration einzuschränken.

VI. Ermittlung der Durchbruchskapazität der verwendeten Ionenaustauschersäule

Nach der in Abschnitt VIII, 2 (S. 97) angegebenen Arbeitsvorschrift wurden Versuche ausgeführt, wobei Urankonzentrationen von 100—2000 μg in 100 ml Sorptionslösung bei gleichzeitiger Anwesenheit von 100 mg Eisen und 1 g Ammoniumhydrogenphosphat angewendet wurden. Die Fließgeschwindigkeit betrug jeweils 0,75 ml/min. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abb. 1 wiedergegeben.

Aus Abb. 1 geht klar hervor, daß bis zu 400 μg Uran praktisch quantitativ vom Austauscher festgehalten werden.

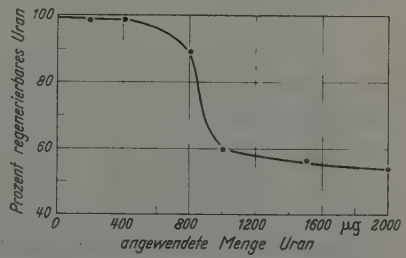


Abb. 1. Abhängigkeit der vom Austauscher festgehaltenen Uranmenge von der angewendeten Menge

VII. Einfluß von Fremdionen

Der Einfluß von Fremdionen bei der vorliegenden Methode wurde nach der in Abschnitt VIII, 2 angegebenen Arbeitsvorschrift untersucht.

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, stören große Mengen der Ionen Mo^{6+}, W^{6+}, Sn^{4+} und NO_3^- die Säulenoperation bzw. die polarographische Endbestimmung des Urans. In diesen Fällen ist die Methode nicht unmittelbar anwendbar, sondern das Uran muß zuerst nach E. Hahofer u. F. Hecht[1] mit Äther extrahiert und mittels einer der von uns kürzlich beschriebenen Methoden[2,4] von diesen Ionen abgetrennt werden.

Tabelle 1. *Einfluß von Fremdionen auf die Uranbestimmung*

Ion	Menge des betreffenden Ions mg	Angewendete Uranmenge µg	Wiedergefundene Uranmenge %
Ca^{2+}	100	9,56	100
Mg^{2+}	100	9,56	97
Mn^{2+}	100	9,56	99
Al^{3+}	50	9,56	100
Fe^{3+}	100	9,56	98
Th^{4+}	10	9,56	100
W^{6+} *	2,5	9,56	198
Mo^{6+} **	5,0	9,56	—
V^{5+}	10,0	9,56	100
Zn^{2+}	20,0	9,56	103
Cu^{2+}	20,0	9,56	96
Bi^{3+}	20,0	9,56	95
Co^{2+}	10,0	9,56	100
Ni^{2+}	10,0	9,56	94
Cr^{3+}	10,0	9,56	101
Ti^{4+}	10,0	9,56	93
Pb^{2+}	20,0	9,56	95
Sn^{4+}	10,0	9,56	—
Seltene Erden †	100,0	9,56	100
NO_3^- ††	100,0	9,56	98
SO_4^{2-}	500,0	9,56	100
F^-	100,0	9,56	97

* Die Störung durch Wolfram wird in Abb. 2 gezeigt.

** Molybdän wird als gelb gefärbter Komplex festgehalten und mit 1n Salzsäure teilweise eluiert.

† Hier wurde ein schon einige Male erwähntes Oxydgemisch verwendet[2,6].

†† Erst 1 oder mehrere Gramm von Nitraten wirken sich störend auf die Säulenoperation aus, und zwar wird die Ascorbinsäure zerstört.

Die in obiger Tabelle angeführten Ionen wurden bei gleichzeitiger Anwesenheit von 1 g Ammoniumhydrogenphosphat untersucht.

Die störenden Elemente können einerseits das Uran von der Säule verdrängen, andererseits die polarographische Endbestimmung des Urans unmöglich machen. Bei den von uns untersuchten Phosphaten (s. Tab. 2, S. 98) und den anderen Materialien (s. Tab. 3 u. 4, S. 98) trat keine Störung auf. Da die durch Wolfram hervorgerufene Störung der katalytischen Nitratwelle des Urans einen charakteristischen Kurvenverlauf aufweist, wird zur Verdeutlichung in Abb. 2 eine derartige Kurve gezeigt.

Die kleine Vorstufe zeigt den Beginn der katalytischen Uranwelle an. Darübergelagert ist die katalytische Nitratwelle des Wolframs, die eine zu große Uranmenge vortäuscht. Vergleicht man diese Kurve mit einer bei den untersuchten Phosphaten, Kohlenaschen usw. erhaltenen „Urankurven" (s. Abb. 3), so läßt sich der Unterschied ohne weiteres feststellen.

Werden also Kurven erhalten, die der Abb. 2 entsprechen oder in einer anderen Form wesentlich von der in Abb. 3 gezeigten abweichen (eine Neigung spielt keine Rolle), ohne daß auf der Säule sichtbare Veränderungen aufgetreten sind, so muß das Uran fluorimetrisch bestimmt werden oder der Säulenoperation eine Ätherextraktion[1] vorangehen.

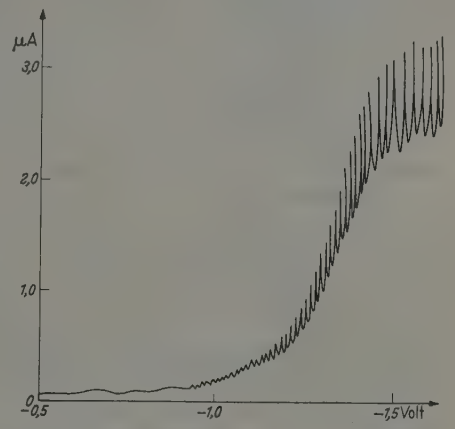


Abb. 2. Einfluß des Wolframs auf die polarographische Uranbestimmung

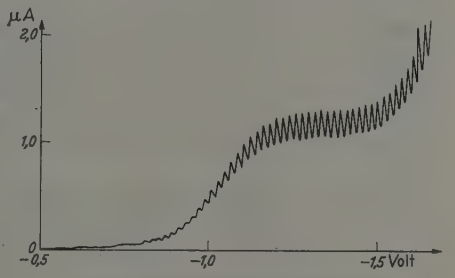


Abb. 3. Polarographische Uranbestimmung

VIII. Arbeitsvorschrift

1. Aufschluß der Proben. 0,5 g oder weniger des Materials werden mit 2,5—3 g wasserfreiem Natriumcarbonat in einem Platintiegel aufgeschlossen. Nach Zerstörung des Carbonates mit 4 n Salzsäure wird die Lösung in einer geräumigen Porzellanschale auf dem Wasserbad zur vollständigen Trockne eingedampft. Der Eindampfrückstand wird 2—3 mal mit einigen Millilitern 4 n Salzsäure versetzt und die entstandene Lösung zwischendurch immer zur Trockne eingedampft.

2. Säulenoperation. *a) Vorbehandlung des Harzbettes.* Das Harzbett wird mit 50 ml 1 n Salzsäure gewaschen und anschließend mit 50 ml 4 n Salzsäure, die 1 g Ascorbinsäure gelöst enthält, behandelt.

b) Sorptionsvorgang. Der nach 1. erhaltene, vollständig trockene Eindampfrückstand wird unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbad (oder besser nach längerem Stehenlassen bei Zimmertemperatur) in 50 ml 4 n Salzsäure gelöst und die Kieselsäure abfiltriert (Filter und Trichter sind vorher mit 4 n Salzsäure zu waschen). Der Filterrückstand wird dann mit 50 ml 4 n Salzsäure gewaschen und zum Filtrat* innerhalb 1 Std portionenweise Ascorbinsäure zugegeben, bis sich der

* Das Filtrat soll eine Temperatur von nicht mehr als 20° C aufweisen; ebenso ist die Säulenoperation bei einer niedrigeren Temperatur als 20° C durchzuführen.

Tabelle 2. *Uranbestimmung in Phosphaten und Silicatgesteinen*

Material	Resultate in µg Uran/g	Resultate nach anderen Methoden[2,4] in µg Uran/g	Differenz %
Superphosphat . . .	33,0	32,0	3,0
Superphosphat . . .	46,0	42,0	9,5
Nordafrikanisches Ca-phosphat . . .	79,2	85,0	7,3
Südafrikanisches Fe-phosphat . . .	18,0	17,5	2,8
Südamerikanisches Al-phosphat . . .	7,5	7,5	0,0
Silicatgesteine:			
Probe 1 . . .	13,0	11,5	13,0
Probe 2 . . .	8,0	8,3	3,0
Probe 3 . . .	2,0	2,1	5,0
Probe 4 . . .	1,7	1,5	13,3
Probe 5 . . .	2,7	2,7	0,0

Tabelle 3. *Uranbestimmung in Bauxiten und Kohlenaschen*

Material	Ergebnisse in µg Uran/g	Material	Ergebnisse in µg Uran/g
Bauxit 1	7,1	Bauxit 8	15,7
Bauxit 2	18,5	Kohlenasche 1 . .	50,0
Bauxit 3	12,3	Kohlenasche 2 . .	1500,0
Bauxit 4	12,4	Kohlenasche 3 . .	3,9
Bauxit 5	24,5	Kohlenasche 4 . .	6,8
Bauxit 6	29,4	Kohlenasche 5 . .	9,4
Bauxit 7	0,7	Kohlenasche 6 . .	92,0

Tabelle 4. *Uranbestimmung in Kohlenaschen*

Material	µg Uran/g fluorimetrisch bestimmt	µg Uran/g polarographisch bestimmt	Differenz %
Kohlenasche I	740	736	0,5
Kohlenasche II	700	680	2,9
Kohlenasche III	720	681	5,7
Kohlenasche IV	80	78	2,5
Kohlenasche V	170	157	8,2

Farbton der Lösung nicht mehr ändert. Dazu sind in den meisten Fällen 2 g Ascorbinsäure ausreichend.

Hierauf wird die Lösung mit einer Geschwindigkeit von 0,75 ml/min durch die nach a) vorbehandelte Säule fließen gelassen.

c) Waschvorgang. Anschließend wird das Harz je nach der ursprünglich in der Probe vorhandenen Eisenmenge mit 50—100 ml 4 n Salzsäure, die 1—2 g Ascorbinsäure/100 ml enthält, gewaschen.

d) Elution des Urans. Hierauf wird das Uran mit 100 ml 1 n Salzsäure unmittelbar in einen 100 ml-Meßkolben eluiert.

3. Quantitative Bestimmung des Urans. *a) polarographisch.* Dem 100 ml betragenden Eluat wird ein aliquoter Teil, der nicht mehr als 10 μg und nicht weniger als 0,1 μg Uran enthalten soll, entnommen, in eine Quarzschale gebracht und die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Der Eindampfrückstand wird dann zur Entfernung der Ascorbinsäure geglüht. Nach dem Erkaltenlassen der Schale wird der Glührückstand in 10 ml 4 n Salzsäure gelöst und die Lösung erneut auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Hierauf werden 10 ml 0,01 n Salpetersäure in die Schale gebracht und das Uran quantitativ unter Anwendung der katalytischen Nitratwelle bestimmt[2,4,6].

Nach dieser Arbeitsvorschrift wurden die in den Tab. 1, 2, 3 und 4 gezeigten Versuchsergebnisse erzielt.

b) fluorimetrisch. Soll das Uran zu Vergleichszwecken oder aus den unter VII dargelegten Gründen fluorimetrisch bestimmt werden, so wird dem 100 ml betragenden Eluat ein aliquoter Teil, der nicht mehr als 60 μg und nicht weniger als 0,5 μg Uran enthalten soll, entnommen und wie unter 3a) beschrieben weiterbehandelt. Nach dem Erkaltenlassen der Schale wird der Rückstand mit 5 ml 4 n Salzsäure in einen Platintiegel gespült und die Lösung auf dem Wasserbad zur vollständigen Trockne eingedampft. Hierauf werden 5 g eines Gemisches, bestehend aus Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Natriumfluorid im Verhältnis 45:45:10, in den Platintiegel gebracht. Diese Mischung wird dann rund 20 min lang in einem auf 580°—650° C (am besten auf 640° C) erhitzten elektrischen Ofen geschmolzen. Nach Ablauf dieser Zeit wird der Tiegel (der dabei nicht geneigt werden darf) aus dem Ofen genommen und bei Zimmertemperatur vollständig abkühlen gelassen. Durch Umkippen des Tiegels wird ein Schmelzkuchen erhalten, der die Form des Tiegelbodens aufweist, so daß man streng darauf zu achten hat, daß alle verwendeten Platintiegel ungefähr gleich große Böden aufweisen. Der Schmelzkuchen wird in einem Exsiccator über Nacht aufbewahrt.

Am darauffolgenden Tag ist die Messung so durchzuführen, daß mittels eines Leerwertes und einiger monatelang haltbarer Standardschmelzkuchen erst eine schon vorhandene Eichkurve überprüft und anschließend der Urangehalt des Schmelzkuchens bestimmt wird.

In allen Fällen muß die Tiegelbodenseite des Schmelzkuchens von der Photozelle abgekehrt sein (da gegebenenfalls vorhandene Verunreinigungen als Carbonate zu Boden sinken).

Nach dieser Arbeitsvorschrift wurden die in Tab. 4 gezeigten Versuchsergebnisse erzielt.

Abschließend kann gesagt werden, daß auf Grund der in Tab. 2 gezeigten Versuchsergebnisse die vorliegende Methode bei allen untersuchten Proben mit großer Genauigkeit angewendet werden konnte.

Zusammenfassung

Die hier beschriebene einfache, rasche und quantitative Ionenaustauschmethode ermöglicht es, Uran in Phosphaten, Kohlenaschen, Bauxiten usw. nach Durchführung einer einzigen Säulenoperation mit großer Genauigkeit zu bestimmen. Uran bildet in ascorbinsäurehaltiger,

4n Salzsäure einen negativ geladenen Uran(VI)-chloridkomplex, der zum Unterschied von den meisten anderen Elementen vom stark basischen Anionenaustauscher Amberlite IRA-400 (Cl^-) quantitativ festgehalten wird. Nach dem Waschen des Harzes mit 4n Salzsäure, die Ascorbinsäure enthält, wird das Uran mit 1n Salzsäure eluiert. Im Eluat wird dann das Uran auf polarographischem Wege unter Verwendung der katalytischen Nitratwelle[2] oder fluorimetrisch[8] bestimmt. Bei diesem Verfahren werden ebenso gute Ergebnisse wie nach anderen bisher üblichen Methoden erzielt.

Für die unseren Bedürfnissen entsprechende Ausarbeitung der fluorimetrischen Bestimmungsmethode des Urans sowie für die Überlassung der Apparaturen, Testwerte und Eichkurven sind wir unserem Kollegen Herrn Dr. E. Tomic zu bestem Dank verpflichtet.

Literatur

[1] Hahofer, E., u. F. Hecht: Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 417; vgl. diese Z. **147**, 369 (1955). — [2] Hecht, F., J. Korkisch, R. Patzak u. A. Thiard: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1283; vgl. diese Z. **155**, 56 (1957). — [3] Korkisch, J.: Diss., Univ. Wien, 1957. — [4] Korkisch, J., A. Farag u. F. Hecht: Mikrochim. Acta (Wien) **1957** (im Druck). — [5] Korkisch, J., A. Thiard u. F. Hecht: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1422; vgl. diese Z. **155**, 57 (1957). — [6] Korkisch, J., M. R. Zaky u. F. Hecht: Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 485. — [7] Samuelson, O.: Ion Exchangers in Analytical Chemistry. New York: Wiley; Stockholm: Almqvist & Wiksell. 1953. S. 95. — [8] Tomic, E., I.-M. Ladenbauer u. M. Pollak: diese Z. **161**, 28 (1958).

Prof. Dr. F. Hecht, II. Chem. Univ. Inst., Wien IX., Währingerstr. 38 (Österreich)

Jadavpur University, Calcutta-32 (India)

Estimation of Palladium

Part I

α-Picolinic Acid as a Reagent

By

A. K. Majumdar and J. G. Sen Gupta

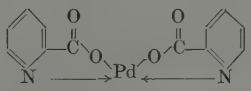
With 1 Figure in the text

(Eingegangen am 7. November 1957)

Picolinic acid is well known as a reagent used to stabilise the bivalent silver salts[2]. Its isomers nicotinic and isonicotinic acids have recently been found to play the same role[1] and thus are capable of forming inner metallic complexes with bivalent silver. With ferrous ion and in presence of an alkali cyanide, picolinic acid forms a coloured complex, tentatively

of the formula $[Fe(C_6H_4O_2N)_2(CN)_2]K_2$, having a maximum absorption in the region of 440 mμ, with a regular variation of the colour intensity with the concentration of iron[4]. Besides acting as a colorimetric reagent it behaves also as a masking agent[3] to iron and chromium during their separation from aluminium.

Recent investigation on the further use of the reagent, reported herein, reveals that palladium, at a p_H between 3 and 7, is quantitatively precipitated as a complex of composition $Pd(C_6H_4O_2N)_2$ while some of the common elements as Hg^{2+}, As^{3+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, V^{5+}, Mo^{6+}, W^{6+}, Mg^{2+} and Ba^{2+} remain in solution. Ions such as Cu^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Sb^{3+}, Be^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, Th^{4+}, Zr^{4+}, Ti^{4+}, Ce^{3+}, UO_2^{2+}, Ca^{2+} and Sr^{2+} are found to interfere as they are either precipitated by the reagent or hydrolysed at the p_H range. Tartaric acid eliminates the interfering effects of all of the above ions except those due to Pb^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} and Cu^{2+} which are completely masked by versene. The palladium complex



is stable up to a temperature of 380° C and though slightly soluble in hot water is quite insoluble in cold water and is anhydrous even at room temperature.

Experimental

Reagents and Standard Solutions

Chemicals used were all of highest purity available. Solution of palladium was prepared from palladium chloride of Johnson and Matthey and standardised gravimetrically as the palladium-dimethylglyoxime complex[6]. Standard solutions of other ions were prepared from their chlorides or nitrates and the strengths of their solutions per ml were determined by the standard procedures.

A 1% solution of the reagent was prepared by dissolving 1 g of recrystallised α-picolinic acid, m. p. 130° C, in 100 ml water and neutralising with solid sodium carbonate.

Buffer solutions[5] (i) of p_H regions 0.65 to 5.2 were prepared by mixing 50 ml of N sodium acetate solution with different amounts of N hydrochloric acid and made up to 250 ml, (ii) of p_H range 3.42 to 5.89 were prepared by mixing 0.2 N acetic acid with 0.2 N sodium acetate solution in different proportions.

Apparatus

p_H-Measurements were made with a Cambridge p_H indicator.

Composition of the Palladium Complex

The palladium was precipitated from its solution, just acid to litmus, by the addition of an excess of an aqueous solution of α-picolinic acid with stirring and the precipitate after filtration, washing with cold water and drying at 110° C to a constant weight, was decomposed by wet digestion with nitric acid-perchloric acid mixture and the palladium was determined by the dimethylglyoxime method[6].

The complex was found to have the composition $Pd(C_9H_4O_2N)_2$, [% Pd calc. 30.40; found 30.21] and to be stable to heat even up to a temperature of about 380° C (cf. thermolysis curve Fig. 1).

Study of p_H Ranges

For the study of the p_H regions under which palladium was completely precipitated, 20 ml of the standard palladium solution were taken in a beaker and after the addition of 10 ml of the reagent solution it was neutralised with dilute ammonia, diluted to 100 ml with water and mixed with 100 ml of a buffer solution of known p_H. For every 10—12 mg of palladium, 5 ml of the reagent were required to be added. p_H above 6 was attained by the simple addition of ammonia in required amount to the palladium solution containing the reagent and having no buffer. The solution was then diluted to 200 ml with water and was allowed to stand for an hour. The precipitate was filtered through a weighed gooch crucible, washed with cold water, dried at 110° C and weighed. Results are given in Table 1.

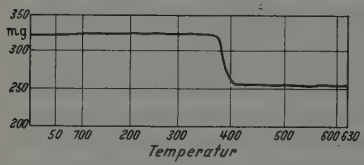


Fig. 1. Thermolysis curve of palladium α-picolinic

Table 1. *Pd taken, 24.13 mg for Every Experiment*

p_H	Weight of complex mg	Pd found mg	p_H	Weight of complex mg	Pd found mg
2	79.0	24.02	5.7	79.6	24.2
3	79.4	24.14	6.0	79.6	24.2
3.4	79.6	24.2	6.8	79.4	24.14
4.7	79.6	24.2			

Separation of Palladium from Other Elements

For separation from Hg^{2+}, As^{3+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, V^{5+}, Mo^{6+}, W^{6+}, Mg^{2+} and Ba^{2+}, the procedure followed was the same as outlined above. The interfering effects of Cu^{2+}, Pb^{2+}, Ca^{2+} and Sr^{2+} were eliminated by the addition of about 2—3 g of versene (disodium salt of ethylenediamine tetraacetic acid) and those due to other ions such as Be^{2+}, Bi^{3+}, Sb^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, Th^{4+}, UO_2^{2+}, Ce^{3+}, Zr^{4+} and Ti^{4+} by about 4—5 g of tartaric acid, after which the solution was neutralised by ammonia and mixed with an equal volume of the sodium acetate-acetic acid buffer solution to control the p_H and then treated with the reagent solution for the complete precipitation of palladium. Results are given in Table 2.

Summary

In presence of versene (disodium salt of ethylenediamine tetraacetic acid) and tartaric acid, α-picolinic acid acts as a highly selective reagent

Table 2

Pd taken mg	Ions	added mg	pH	Weight of complex mg	Pd found mg
24.13	Hg^{2+}	200	4.3	80.0	24.3
	As^{3+}	200			
	Cd^{2+}	200			
16.22	Zn^{2+}	100	4.2	53.6	16.29
	Mn^{2+}	130.6			
	Ni^{2+}	86.2			
	Co^{2+}	85			
16.22	Mg^{2+}	150	3.9	53.4	16.23
	Ba^{2+}	150			
16.22	V^{5+}	100	5	53.6	16.29
	Mo^{6+}	100			
	W^{6+}	100			
16.22	Cu^{2+}	136.8	4.8	53.6	16.29
16.22	Pb^{2+}	150	4.8	53.6	16.29
16.22	Ca^{2+}	140.4	4.7	53.4	16.23
	Sr^{2+}	150.0			
11.60	Bi^{3+}	200	4.3	38.4	11.67
	Sb^{3+}	200			
16.22	Be^{2+}	100	5	53.6	16.29
16.22	Fe^{3+}	224.4	4.9	53.4	16.23
	Cr^{3+}	156.9			
	Al^{3+}	150.0			
16.22	Th^{4+}	170	4.5	53.4	16.23
	UO_2^{2+}	80			
	Ce^{3+}	200			
16.22	Zr^{4+}	80	4.4	53.6	16.29
11.60	Ti^{4+}	100	4.2	38.4	11.67

for the precipitation of palladium at a pH range 3 to 7. Almost all the elements remain in solution.

The palladium complex though slightly soluble in hot water is quite stable and insoluble in cold water and can be dried at any temperature up to a maximum of 380° C when it decomposes.

References

[1] Banerjee, B., and P. R. Ray: J. Indian chem. Soc. **33**, 503 (1956). — [2] Berbieri, G. A.: Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend. **17**, 1078 (1933). — [3] Majumdar, A. K., and B. Sen: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 378, 384 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **146**, 359, 374 (1955). — [4] Majumdar, A. K., and B. Sen: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 369 (1953); **9**, 536 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **142**, 395 (1954); **143**, 60 (1954). — [5] Vogel, A. I.: A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis. London: Longmans, Green and Co. 1953. — [6] Wunder, M., and V. Thüringer: Z. analyt. Chem. **52**, 101, 660, 737, 740 (1913).

Prof. Dr. A. K. Majumdar, Jadavpur University, College of Arts and Science, Calcutta-32 (India)

Jadavpur University, Calcutta-32 (India)

Estimation of Palladium

Part II

Quinaldinic Acid as a Reagent

By

A. K. Majumdar and J. G. Sen Gupta

With 1 Figure in the text

(Eingegangen am 7. November 1957)

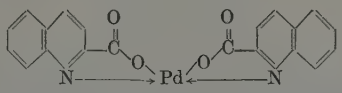
Rây and his coworkers[6–10] were the first to study the analytical behaviour of the reagent quinaldinic acid and found it to be a good precipitant for the gravimetric determination of copper, cadmium and zinc. Majumdar[2] determined the p_H regions over which copper could be estimated in presence of cadmium and found that in presence of acetic acid cadmium co-precipitates and the said acid had a specific solvent effect on copper quinaldinate.

The inner complex character of the quinaldinates was marked in the zinc and cadmium compounds which melted at temperatures of 170° and 150° C respectively. Moreover, the ferrous ion formed a soluble red compound which changed on standing or more readily on warming to violet product. The red form, as suggested by Feigl[1], might be due to the formation of a dihydrate with a coordination number six, whereas the blue form was the anhydrous form of the same material. Majumdar and Sen[3,4] during their study on the colorimetric estimation of iron observed that the alkali cyanide deepened the red colour due to ferrous quinaldinate or picolinate and suggested the formation of a six-coordinated anionic complex with two cyanide radicals coordinated to central ferrous ion. This anionic character was further verified (unpublished) by ionophoresis with alkali cyanide electrolyte whereby the coloured anion moved towards the positive electrode.

A further study on the effect of the reagent reveals that like α-picolinic acid[5], quinaldinic acid forms an insoluble salt with palladium which under a p_H range of 3 to 7 can be estimated gravimetrically as $Pd(C_{10}H_6O_2N)_2$ in presence of a large number of ions with proper control of conditions. Tartaric acid eliminates the interfering effects due to iron, aluminium, chromium, beryllium, titanium, thorium, zirconium, uranium (UO_2^{2+}), bismuth, antimony and cerium (Ce^{3+}). Arsenic (As^{3+} and As^{5+}), magnesium, calcium, strontium, barium and vanadate are without effect

on the reagent. Molybdate and tungstate remain in solution above p_H 4, so also behave cobalt, nickel and manganese in presence of ammonium chloride. Mercury (Hg^{2+}) and cadmium, though less soluble in the cold, remain in solution when the precipitation of palladium is done from a boiling hot solution.

The palladium quinaldinate



due to weighing effect though less soluble is a little more unstable than the picolinate. Its temperature of decomposition is 353° C as is evident from the thermolysis curve (Fig. 1).

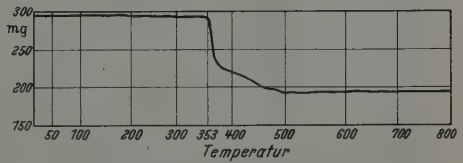


Fig. 1. Thermolysis curve of palladium quinaldinate

Experimental

Reagents and Standard Solutions

Chemicals used were all of highest purity available. Solution of palladium and standard solutions of other ions were prepared in the same way as in the case of picolinate[5].

A 2% solution of the reagent was prepared by dissolving 2 g of recrystallised quinaldinic acid, m.p. 150° C, in 100 ml of water.

Apparatus

p_H-Measurements were made with a Cambridge p_H indicator.

Composition of the Palladium Complex

From a slightly acid hot solution of palladium chloride, the palladium was precipitated by the addition of an excess of the reagent solution with stirring and the precipitate after filtration and washing with hot water was dried at 110° C to a constant weight. A weighed portion of the compound so prepared was then analysed in the same way as was done in the case of picolinate[5].

The complex was found to have the composition $Pd(C_{10}H_6O_2N)_2$ (% Pd calc. 23.66; found 23.64).

Study of p_H Regions

The p_H regions under which palladium was completely precipitated were studied by taking a 10 ml portion of the standard palladium solution in a beaker, diluting it to 200 ml, heating to boiling and adding dropwise with stirring 2.5 ml of the reagent solution. This was followed by the addition of dilute ammonia in required amount to attain the desired p_H. The precipitate, which appeared, was allowed to stand for 15—20 minutes, filtered through a weighed gooch crucible, washed with hot water and dried at 110° C for one hour and weighed. Results are given in Table 1.

Table 1. *Pd taken, 10.20 mg for Every Experiment*

pH	Weight of complex mg	Pd found mg	pH	Weight of complex mg	Pd found mg
1	40.4	9.559	5	43.2	10.22
2	42.4	10.03	6.2	43.2	10.22
2.3	43.0	10.174	7.0	43.2	10.22
3	43.2	10.22	7.4	41.2	9,748
4	43.2	10.22			

Table 2. *Pd taken, 10.20 mg for Every Experiment*

Ions	added mg	Reagent added ml	pH	Weight of complex mg	Pd found mg
As^{3+}	100	6	5	43.4	10.27
As^{5+}	100				
Hg^{2+}	100	6	4	43.4	10.27
Cd^{2+}	100				
Bi^{3+}	100	8	4.9	43.2	10.22
Sb^{3+}	100				
Fe^{3+}	112.2	12	5	43.6	10.32
Cr^{3+}	104.6				
Al^{3+}	86.94				
Be^{2+}	100	12	4.9	43.4	10.27
Th^{4+}	85				
Ce^{3+}	100				
Ti^{4+}	100	12	4.8	43.6	10.32
Zr^{4+}	50				
UO_2^{2+}	50				
V^{5+}	100	6	6.4	43.6	10.32
Mo^{6+}	100				
W^{6+}	100				
Co^{2+}	85	6	3	43.2	10.22
Ni^{2+}	100				
Mn^{2+}	100	6	4.8	43.2	10.22
Mg^{2+}	82	6	3.5	43.2	10.22
Ca^{2+}	100				
Ba^{2+}	100	6	3.3	43.4	10.27
Sr^{2+}	100				

Separation of Palladium from Other Elements

For separation from arsenic (As^{3+}), arsenate, vanadate, molybdate, tungstate, magnesium, calcium, strontium and barium, the procedure followed was the same as outlined above. Separation from mercury (Hg^{2+}) and cadmium was achieved by precipitating the palladium from a boiling hot solution at a pH of about 4 and allowing the palladium-quinaldinate precipitate to stand on a hot plate for 15—20 minutes before filtration and washing with hot water. The interferences due to

bismuth, antimony, iron, chromium, aluminium, beryllium, thorium, cerium, titanium, zirconium and uranium (UO_2^{2+}) were eliminated by the addition of 3—4 g of tartaric acid followed by neutralisation to slight acidity with acetic acid. Cobalt, nickel and manganese were kept in solution by the addition of 3—4 g of ammonium chloride. Results are given in Table 2.

Summary

In presence of tartaric acid and ammonium chloride, quinaldinic acid quantitively precipitates palladium from a hot solution at a p_H range 3 to 7 whereas other ions such as arsenic (As^{3+} and As^{5+}), mercury (Hg^{2+}), cadmium, bismuth, antimony, iron, chromium, aluminium, beryllium, thorium, cerium (Ce^{3+}), titanium, zirconium, uranium (UO_2^{2+}), vanadate, molybdate, tungstate, cobalt, nickel, manganese, magnesium, calcium, barium and strontium remain in solution. The palladium complex is quite insoluble in hot water and can be dried at any temperature up to a maximum of 353° C when it decomposes.

References

[1] Feigl, F.: Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions. New York: Academic Press Inc., 1949, p. 223. — [2] Majumdar, A. K.: Analyst **64**, 874 (1939); **68**, 242 (1943); J. Indian chem. Soc. **21**, 24 (1944). — [3] Majumdar, A. K. and B. Sen: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 369, 378, 384 (1953); cf. Z. analyt .Chem. **142**, 395 (1954); **146**, 359, 374 (1955). — [4] Majumdar, A. K., and B. Sen: J. Indian chem. Soc. **27**, 245 (1950). — [5] Majumdar, A. K., and J. G. Sen Gupta: Z. analyt. Chem. **161**, 100 (1958). — [6] Ray, P., and M. K. Bose: Z. analyt. Chem. **95**, 400 (1933). — [7] Ray, P., and N. K. Dutt: Z. analyt. Chem. **115**, 265 (1938/39). — [8] Ray, P., and J. Gupta: Mikrochemie **17**, 14 (1935); cf. Z. analyt. Chem. **105**, 43 (1936). — [9] Ray, P., and A. K. Majumdar: Z. analyt. Chem. **100**, 324 (1935), — [10] Ray, P., and T. C. Sarkar: Mikrochemie **27**, 64 (1939); cf. Z. analyt. Chem. **122**, 223 (1941).

Prof. Dr. A. K. Majumdar, Jadavpur University, College of Arts and Science, Calcutta-32 (India)

Aus dem AEG-Forschungsinstitut Belecke/Möhne

Die polarographische Bestimmung von Verunreinigungen in reinstem Indium

Von

FRANZ A. POHL und WILLY BONSELS

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 11. Dezember 1957)

Indium gehört zu jenen Elementen, die durch ihre Verwendung in der modernen Elektrotechnik besondere Bedeutung erlangt haben. Sowohl als Metall, als auch in seinen Verbindungen mit Phosphor, Arsen, Antimon, Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur findet es mannigfaltige Anwendung in der technischen Entwicklung von halbleitenden und photoleitenden Systemen. Überall dort, wo elektronische Effekte in definierter Kristallstruktur genutzt werden sollen, muß das Indium in einem sehr hohen Reinheitsgrad vorliegen. Die analytische Untersuchung dieses reinsten Indiums ist mit den üblichen Methoden ohne Anreicherung der Verunreinigungen nicht mehr möglich.

Bei der Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Darstellung von Indium mit höchstens einem zehntausendstel Prozent Gesamtgehalt an Verunreinigungen standen wir vor der Aufgabe, eine spurenanalytische Bestimmungsmethode für die Elemente Blei, Eisen, Cadmium, Kupfer, Thallium, Wismut und Zink zur analytischen Kontrolle der einzelnen Reinigungsoperationen und des Endproduktes zu finden. Die Methode sollte die Bestimmung der genannten Elemente bis zu Konzentrationen von 10^{-6} % hinunter in einem möglichst einfachen Arbeitsgang gestatten.

Nach unseren an anderer Stelle[5] beschriebenen grundsätzlichen Gesichtspunkten für die präparative Darstellung und chemische Analyse hochreiner Substanzen, erschien eine flüssig-flüssig Extraktion für die Trennung des Indiums von den genannten Verunreinigungen am aussichtsreichsten. Bei der Extraktion aus Halogensäuren mit verschiedenen Lösungsmitteln zeigen Indium und die oben genannten Elemente differenzierte Eigenschaften, die bei der Verwendung von Diisopropyläther als organischem Lösungsmittel am stärksten ausgeprägt sind. Äthyläther, Ester und Ketone besitzen im allgemeinen zwar ein höheres Lösungsvermögen für verschiedene Metallhalogenide, sind aber für die hier vorliegende Aufgabe zu wenig trennscharf. Auch die Chloroformextraktion der Verunreinigungen nach ihrer Bindung als Komplex mit organischen Reagentien, wie Dithizon, Hydroxychinolin, Diäthyldithiocarbamat usw., erscheint hier nicht vorteilhaft.

In den Tab. 1 u. 2 ist das Verteilungsverhalten der interessierenden Elemente bei den für die vorliegende Aufgabe günstigen Säurenormalitäten angeführt.

Tabelle 1. *Verteilungsverhalten verschiedener Metallbromide im System Diisopropyläther/5 n Bromwasserstoffsäure bei 20—25° C und einmaliger Verteilung zwischen gleichen Volumina Säure- und Ätherphase*

Die Ätherphase wurde vorher nicht mit Säure gesättigt

mindestens 99% extrahierbar	weniger als 99% extrahierbar	weniger als 1% extrahierbar
Au^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+}	As^{3+} (31%), Fe^{3+} (35%), Ga^{3+} (29%), Sb^{5+} (6,5%), Sn^{4+} (6,5%), Te^{4+} (1,4%)	Al^{3+}, Ag^{+}, Bi^{3+}, Ca^{2+}, Cd^{2+}, Co^{3+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Mo^{6+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Ti^{4+}, V^{5+}, Zn^{2+}, Zr^{4+}

Tabelle 2. *Verteilungsverhalten verschiedener Metallchloride im System Diisopropyläther/6 n Salzsäure*

Bedingungen siehe Tab. 1

mindestens 99% extrahierbar	weniger als 99% extrahierbar	weniger als 1% extrahierbar
Au^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, Tl^{3+}	As^{3+} (67%), Mo^{6+} (8%), Sb^{5+} (49%)	Al^{3+}, Ag^{+}, Bi^{3+}, Ca^{2+}, Cd^{2+}, Co^{3+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, In^{3+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Sn^{4+}, Te^{4+}, Ti^{4+}, V^{5+}, Zn^{2+}, Zr^{4+}

Wie aus diesen Angaben zu entnehmen ist, können zwar die meisten oben genannten Spuren auf dem Wege der Isopropylätherextraktion aus Bromwasserstoffsäure von Indium quantitativ getrennt werden, doch begleiten hierbei Eisen und Thallium das Indium in die Ätherphase. Es erscheint möglich, die Extraktion des Eisens durch Zugabe eines Reduktionsmittels — etwa SO_2-Gas — zur Säurephase zu verhindern, doch geht Thallium auch unter diesen Bedingungen noch zum größten Teil in die Ätherphase über.

Besser gelingt die Anreicherung der interessierenden Elemente in zwei getrennten Schritten. Mit einer Ätherextraktion aus 5 n Bromwasserstoffsäure wird Indium vollständig in die Ätherphase übergeführt, wobei nach Tab. 1 Cd, Cu, Bi, Pb, Zn und andere Elemente quantitativ in der Säurephase zurückbleiben. Mit einer Ätherextraktion aus 6 n Salzsäure werden Thallium und Eisen extrahiert, während Indium hierbei zu mehr als 99% in der Säurephase verbleibt. Die hierbei in die Ätherphase tretenden geringen Mengen Indium stören nach dem Rückschütteln mit Salzsäure die polarographische Bestimmung von Thallium und Eisen nicht.

Zur Vermeidung einer Einschleppung von Verunreinigungen während des Arbeitsganges haben wir die einzelnen Schritte des Analysenganges soweit wie möglich in geschlossenen Systemen vorgenommen. So erfolgt die Extraktion des Indiums in einem Perforator. Da die Verunreinigungen sich nach der Extraktion in der Säurephase befinden, ist es zweckmäßig, einen Perforator mit leicht auswechselbarem Einsatz, der die Säurephase enthält, zu verwenden. Für diesen Zweck ist uns der Perforator des Max-Planck-Institutes für Eisenforschung[2] besonders geeignet erschienen.

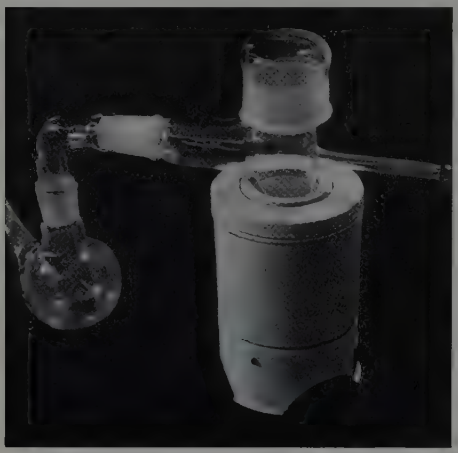


Abb. 1. Quarzapparatur zur Verdampfung von Lösungen und Verflüchtigung von Substanzen unter Ausschluß der Laboratoriums-Atmosphäre

Das Einengen der Säurephase nach der Perforation nehmen wir zur Vermeidung von Verunreinigungen ebenfalls im geschlossenen System vor. Für solche immer wiederkehrende Vorgänge bei Spurenanalysen haben wir die in Abb. 1 dargestellte Vorrichtung geschaffen. Sie besteht aus einem Quarzgefäß mit Schliffstopfen, das in einem Muffelofen eingepaßt ist und so auf Temperaturen zwischen 100° und etwa 800° C gebracht werden kann. Durch die Schlifföffnung wird in einem Quarzbecherglas oder Quarztiegel die zu verdampfende Substanz oder Lösung eingebracht. Während der Verdampfung wird inertes Gas in mäßiger Strömungsgeschwindigkeit (5—10 l/Std) zum Abtransport der Dämpfe in eine Vorlage eingeleitet. Falls erforderlich, wird der Teil oberhalb des Schliffes mit einem Oberflächenerhitzer bestrahlt. Die Geschwindigkeit der Verdampfung wird durch Regelung der Temperatur des Muffelofens gesteuert. Die bei der Indiumanalyse nach der beschriebenen Vorschrift anfallende Säurephase wird innerhalb von 2 Std vollständig verdampft.

Die polarographische Bestimmung

In der Betriebsanalyse[1] wird für die polarographische Bestimmung von Blei im Indium halbgesättigte Ammoniumchloridlösung und für Kupfer, Cadmium und Zink 6 n Ammoniak als Grundlösung genannt.

Für die Bestimmung von Kupfer und Wismut in einer Lösung gibt SUCHY[6] 10%ige K-Na-Tartratlösung zur Vermeidung von Koinzidenz an. LINGANE[3] bestimmt Kupfer, Wismut, Cadmium und Blei in 0,2 m Na-Tartratlösung von p_H 4,5. Letztere Angaben beziehen sich auf Lösungen, die kein Indium enthalten. Bei der für die Anreicherung geplanten Indiumextraktion muß aber damit gerechnet werden, daß von einer Einwaage von mehreren Grammen nach der Extraktion noch einige Mikrogramme Indium bei den Spuren verbleiben.

Das Problem bestand daher im wesentlichen darin, eine Grundlösung zu finden, die die Bestimmung von Cadmium neben Indium, und von Kupfer neben Wismut gestattete. Im Bestreben, eine Grundlösung zu finden, die die Bestimmung aller angereicherten Elemente störungsfrei in einer Lösung erlaubte, versuchten wir verschiedene Zusammensetzungen, die jedoch zu keiner befriedigenden Lösung führten. Wir entschlossen uns daher zur Anwendung von zwei verschiedenen Grundlösungen, und zwar 6 n Ammoniak für Cu, Cd und Zn und 0,5 m Natriumtartratlösung vom p_H 4,5 für Cu, Bi und Pb. Für Thallium und Eisen erwies sich eine 0,5 m ammoniakalische Ammoniumtartratlösung am geeignetsten. Sämtliche Bestimmungen wurden mit dem Kathodenstrahlpolarographen K 1000 von Southern Instruments vorgenommen.

Zur Durchführung der polarographischen Bestimmung nehmen wir die im Quarzbecherglas zurückbleibenden Trockenrückstände mit 0,2 ml oder 1,0 ml Grundlösung auf. Hierbei bedienen wir uns einer bereits früher beschriebenen Auswaschpipette mit Membranpumpe[4] von 0,2 oder 1,0 ml Inhalt. Je nach der Menge der zu bestimmenden Spuren wird zum Trockenrückstand der angereicherten Spuren 0,2 bzw. 1,0 ml der entsprechenden Grundlösung zugesetzt, mit Hilfe einer Polyäthylenfeder der Rückstand im Quarzbecherglas mit der Grundlösung gelöst und homogenisiert, hierauf wieder in die Pipette eingesaugt. Man entleert nun die Pipette in eine mit Anodenquecksilber beschickte polarographische Zelle, leitet einen in einer Waschflasche mit der Grundlösung gesättigten Wasserstoffstrom zur Vertreibung von Luftsauerstoff durch und polarographiert, wie in der Arbeitsvorschrift angegeben.

Arbeitsvorschrift für die Spurenanalyse von Indium

Bedarf an Reagentien. Konz. Bromwasserstoffsäure redestilliert aus p.a. Säure, etwa 6,6 n; konz. Salzsäure redestilliert aus p.a. konz. Säure, etwa 7 n; Isopropyläther, redestilliert über NaOH, nach Schütteln mit Eisen(II)-sulfatlösung; 30%ige Wasserstoffperoxydlösung, p.a.; konz. Perchlorsäure, p.a.; 0,5 m Natriumtartratlösung aus Weinsäure p.a., mit Natronlauge p.a. auf p_H 4,5 titrieren (Glaselektrode), elektrolytisch über Hg reinigen; konz. Schwefelsäure p.a. redestilliert in Quarzapparatur; konz. Ammoniaklösung (12 n), aus NH_3-Gas durch Einleiten in eisgekühltes bidest. Wasser in Polyäthylenflasche hergestellt, im Kühlschrank

gelagert; 1% ige Lösung von $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ p. a. in bidest. Wasser; 1% ige 4-Methylaminophenolsulfatlösung (Metol für photographische Zwecke) in bidest. Wasser, vor der Analyse frisch bereitet; 0,5 m Ammoniumtartratlösung in 1 m Ammoniak.

Die Anreicherung von Kupfer, Cadmium, Blei, Wismut und Zink

Man löst 5 g Reinstindium unzerkleinert in 30 ml konz. Bromwasserstoffsäure unter mäßigem Erwärmen in einem Quarzbecherglas in der Quarzapparatur nach Abb. 1 (S. 110). Nur bei starker Verunreinigung mit Kupfer verbleibt ein kleiner Rückstand, der in diesem Fall mit 1 Tropfen H_2O_2-Zugabe in Lösung gebracht wird. Bei tatsächlichem Vorliegen von Reinstindium ist dies niemals erforderlich.

Zur bromwasserstoffsauren Indiumbromidlösung setzt man nun zur Einstellung auf 5 n 12 ml konz. Bromwasserstoffsäure und 8 ml bidest. Wasser zu.

Die auf 5 n eingestellte bromwasserstoffsaure Lösung wird nun im Perforator mit 300 ml Isopropyläther 6 Std lang extrahiert. Nach beendeter Extraktion wird die Ätherphase sofort durch Absaugen mit einer Capillare und Wasserstrahlpumpe entfernt.

Die HBr-Phase enthält die zu bestimmenden Spuren. Zum Eindampfen bringt man sie in ein Quarzbecherglas von 100 ml Inhalt und verdampft die Säure nach Zugabe von 3 ml konz. Perchlorsäure in der oben beschriebenen Quarzapparatur.

Der Verdampfungsrückstand muß nach Abrauchen der Perchlorsäure farblos erscheinen. Bei Vorhandensein eines verkohlten Ätherrückstandes wird nochmals mit 2 ml Perchlorsäure abgeraucht. Der Rückstand wird zur Vermeidung einer Hydrolyse von vorhandenem Wismut mit konz. Schwefelsäure angefeuchtet und abermals zur Trockne abgeraucht.

Die polarographische Messung der Verunreinigungen

Die Messung von Kupfer, Wismut und Blei bzw. Kupfer, Cadmium und Zink erfolgt in getrennten Einwaagen, die bis hierher völlig gleichartig behandelt werden. Das letzte Eindampfen mit Schwefelsäure kann bei dem Rückstand für die Bestimmung von Kupfer, Cadmium und Zink unterbleiben, ist jedoch nicht schädlich, falls es vorgenommen wird.

Für die Bestimmung von *Kupfer, Wismut und Blei* wird der zuletzt mit Schwefelsäure abgerauchte Rückstand der Säurephase mit 0,2 oder 1,0 ml 0,5 m Natriumtartratlösung (p_H 4,5) mit der Saugpipette versetzt und durch Rühren mit einer Polyäthylenfeder (aus Polyäthylenschlauch geschnitten) vollständig gelöst und homogenisiert. Hierbei geht vorhandenes Bleisulfat bis zu einer Menge von 100 μg Blei sofort in Lösung, so daß das Abrauchen mit Schwefelsäure für die Bleibestimmung nicht störend wirkt. Die Lösung wird nun mit Hilfe der Saugpipette in eine mit Anodenquecksilber versehene Zelle gebracht und nach Durchleiten von Wasserstoffgas polarographiert. Die beim Kathodenstrahlpolarographen auftretenden Halbstufenpotentiale sind: Cu — 0,33 V, Bi — 0,58 V, Pb — 0,78 V.

Für die Bestimmung von *Kupfer, Cadmium und Zink* wird der mit Perchlorsäure abgerauchte Rückstand der Säurephase mit 0,2 oder 1,0 ml 6 n Ammoniak wie oben versetzt und mit einer Polyäthylenfeder homogenisiert. Die Lösung wird nun in eine mit Anodenquecksilber versehene Zelle gebracht und nach Durchleiten von Wasserstoffgas polarographiert. Die Halbstufenpotentiale sind: Cu — 0,49 V, Cd — 0,82 V, Zn — 1,49 V.

Die Anreicherung von Thallium und Eisen

Man löst 5 g Reinstindium unzerkleinert in 30 ml redestillierter Salzsäure unter mäßigem Erwärmen im Quarzbecherglas in der Quarzapparatur nach Abb. 1. Falls ein geringer Rückstand verbleibt, wird 1 Tropfen H_2O_2-Lösung zugesetzt und

das Lösen beendet. Die salzsaure Indiumchloridlösung wird nun in einen 150 ml Schüttelzylinder übergeführt und mit 15 ml redest. Salzsäure und 5 ml bidest. Wasser nachgespült. Sie ist nun etwas über 6 n an HCl. Zur Extraktion müssen Thallium und Eisen mit einem Tropfen H_2O_2-Lösung oxydiert werden. Hierauf wird die Lösung 3mal mit je 20 ml redest. Isopropyläther 3 min lang geschüttelt. Die vereinigten Ätherphasen werden 2mal mit 20 ml 6 n Salzsäure 3 min lang rückgeschüttelt und anschließend der Äther unter Oberflächenhitze in einem 100 ml Quarzbecherglas nach Zusatz von 1 Tropfen Hydrazinsulfatlösung wie oben in der Quarzapparatur verdampft.

Polarographische Messung von Thallium und Eisen

Der Rückstand der Ätherphase wird mit 2 ml Perchlorsäure zur Zerstörung organischer Substanz abgeraucht und zur Reduktion mit 2 Tropfen 6 n Schwefelsäure und 1 Tropfen Hydrazinsulfatlösung versetzt. Man reduziert unter gelindem Erwärmen und bringt fast zur Trockne. Nach dem Abkühlen setzt man 1 Tropfen frisch zubereitete Metollösung und danach 1,0 ml 0,5 m ammoniakalische Ammoniumtartratlösung zu und homogenisiert kurz mit einer Polyäthylenfeder (langes Rühren bringt zuviel Luftsauerstoff ein!). Die Lösung wird nun mit der Saugpipette in eine mit Anodenquecksilber versehene Zelle gebracht und nach Durchleiten von Wasserstoffgas polarographiert. Die Abscheidungspotentiale sind: Tl — 0,35 V, Fe — 1,40 V.

Aufstellung der Eichkurven zur polarographischen Bestimmung

Die Ermittlung der Eichpunkte für die Eichkurven erfolgt nach den für die betreffenden Elemente oben beschriebenen Arbeitsvorschriften. An Stelle der Einwaagen von 5 g wird jeweils 0,1 g Reinstindium genommen und mit den in der Analysenvorschrift angegebenen Säuremengen gelöst. Zur so bereiteten und auf die erforderliche Normalität eingestellten Lösung setzt man abgestufte Mengen der zu bestimmenden Elemente von 0,2—100 μg in Form von 0,01%igen Lösungen mit einer Mikrobürette zu. Die von den Säuren und Reagentien verursachten Blindwerte heben sich bei dieser Art der Analyse heraus, wenn sie gleichbleiben. Um sich davon von Zeit zu Zeit zu überzeugen, bestimmt man den Blindwert in einer nach der Analysenvorschrift behandelten indium- und spurenfreien Lösung jeweils bei neuer Redestillation einer der Säuren erneut. Die Gehalte in den redestillierten Säuren liegen zwischen 10^{-6} und 10^{-7}% oder sind nicht mehr feststellbar.

Bei der angegebenen Einwaage von 5 g liegt die untere Grenze der Bestimmbarkeit bei allen in Frage kommenden Elementen bei 10^{-6}%.

Die Genauigkeit der Einzelmessungen ist besser als ± 10%.

Zusammenfassung

Es wird eine spurenanalytische Methode zur Bestimmung von Verunreinigungen in hochreinem Indium beschrieben. Die Elemente Blei, Eisen, Cadmium, Kupfer, Thallium, Wismut und Zink werden durch Isopropylätherextraktion aus Halogensäuren angereichert und polarographisch bestimmt. Die Bedingungen zur extraktiven Anreicherung werden eingehend behandelt. Zur Vermeidung von Einschleppungen wird weitgehend im geschlossenen System gearbeitet. Die Bestimmung der genannten Elemente ist bis 10^{-6}% mit einer Genauigkeit von besser als ± 10% möglich.

Literatur

[1] Analyse der Metalle, Band II/1, Betriebsanalyse, S. 351/52. — [2] Koch, W., u. H. Malissa: Arch. Eisenhüttenwes. **27**, 13 (1956); vgl. diese Z. **151**, 313 (1956). — [3] Lingane, J. J.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **16**, 147 (1944). — [4] Pohl, F. A.: diese Z. **139**, 245 (1953). — [5] Pohl, F. A.: Chem. Ing. Techn. (im Druck). — [6] Suchy, K.: Chem. News **143**, 213 (1931); vgl. diese Z. **91**, 209 (1933).

Doz. Dr.-Ing. Franz A. Pohl, AEG-Forschungsinstitut, Belecke/Möhne

---

Inorganic Chemical Laboratory, Andhra University, Waltair (India)

Separation of Thorium from Rare Earths

By

T. Suryanarayana Murthy and D. V. N. Sarma

(Eingegangen am 27. Dezember 1957)

Although several useful reagents for the separation of thorium from the rare earths of monazite have been reported from time to time[1], interest in the subject is still high, because this mineral happens to be the only useful source for the element. Attention has of late been directed to the use of complexing agents where an advantage is taken of the differences in stabilities towards precipitants of the resulting complexes[3]. The selective precipitation of thorium by oxine in the presence of the di-sodium salt of EDTA is described in this communication.

Experimental

The materials employed were of the highest purity obtainable.

The complexing agent was the di-sodium salt of EDTA (Merck) 1 N with respect to the original acid; *oxine* (GR) was used as a 5% solution in dilute acetic acid.

The stock solution of pure thorium nitrate contained 0.0693 g of ThO_2 in 10 ml.

Rare earths solution. Monazite extracted after a double precipitation with oxalic acid, was rendered thorium-free by precipitation with benzoic acid[2] and converted into the nitrate through a single oxalate cycle. This solution contained 0.1640 g of oxide in 10 ml, no allowance being made for the higher oxygen content of Ce or Pr oxides.

The wash liquid was a slightly alkaline solution of 0.5 percent di-sodium salt of EDTA and finally ammoniacal water.

The following procedure is recommended: To 10 ml of the solution containing about 0.07 g of thoria and not over twelve times cerite earths oxides are added 20 ml of the EDTA (di-sodium salt) solution followed by 12 ml of the oxine solution. 5 ml of five percent ammonium nitrate solution are now added, the solution is diluted to about 100 ml and heated to about 90° C. One percent sodium hydroxide solution is run into the hot liquid with mechanical stirring until alkaline to litmus. The precipitate is now digested for a further 15 min at 90° C, allowed to cool and filtered through Whatman 42. After washing with only the oxine wash liquid, the precipitate is dissolved in dilute hydrochloric acid (1:2). To the solution which

should not be over 100 ml, 5 ml of EDTA solution are added. The liquid is heated to 90° C and rendered alkaline to litmus with sodium hydroxide solution. The second precipitate after preliminary washing with the oxine wash is finally rendered free from oxine and sodium, with ammoniacal water, dried, ignited and weighed as thoria. Some typical separations are shown in the Table 1.

Table 1. *Separation of Thorium from Rare Earths.*
Amount of thoria taken: 0.0693 g; EDTA added: 1.466 g; oxine added: 0.6 g

S. No.	Amount of rare earth oxides g	Amount of thoria obtained g	Error mg
1	0.3280	0.0691	—0.2
2	0.4920	0.0693	0.0
3	0.6560	0.0692	—0.1
4	0.8200	0.0694	+0.1

The amount of the complexing agent as well as the precipitant to be added is determined by the amounts of thorium and cerite earths present. The complexing agent should be about twice in weight to that of the total oxides and the oxine about eight times the thoria present. The volume of solution also needs adjustment so as not to exceed about 100 ml for every 0.07 g of thoria.

Too much alkali may not be added. The addition of alkali should stop when the liquid just turns litmus blue.

Summary

A method for separation of thorium from rare earths in monazite based on the difference of stability of EDTA complexes towards oxine is described.

Acknowledgement. We wish to express our thanks to Prof. Bh. S. V. Raghava Rao for suggesting the problem and helping us with several discussions.

References

[1] Beamish, F. E., and W. A. E. McBryde: Analyt. Chemistry **24**, 97 (1952); **26**, 144 (1954). — Beamish, F. E., and W. Westland: Analyt. Chemistry **28**, 697 (1956). — Moeller, T., G. K. Schweitzer and D. D. Starr: Chem. Reviews **42**, 63 (1948). — [2] Venkataramaniah, M., C. Lakshman Rao and Bh. S. V. Raghava Rao: Analyst **77**, 103 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **137**, 463 (1952/53). — [3] Vickery, R. C.: J. chem. Soc. (London) **153**, 1817 (1951).

Prof. Bh. S. V. Raghava Rao, Inorganic Chemical Laboratory, Andhra University, Waltair (India)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Analyse anorganischer Stoffe

Über die chromatographische Trennung von Lithium und Magnesium berichten G. B. Maslova, E. A. Suslova und K. V. Čmutov[1]. Die Trennung gelingt glatt auf einer Säule (1,2×25 cm) des Austauscherharzes SBS in der H-Form. Man gibt 40 ml der äquimolekularen Lösungen (0,07 n) auf die Säule und eluiert dann mit 0,25 n Salzsäure (1 ml/cm²/min) das Lithium. Anschließend erfolgt die Elution des Magnesiums mit 0,65 n Salzsäure. Man kann die Trennung auch auf die Art ausführen, daß man 500 ml eines 0,05 n Gemisches von Li- und Mg-Salz durch die 20 cm hohe Säule filtriert, mit Wasser nachwäscht und das Li mit 0,15 n Natronlauge, das Mg daraufhin mit 0,65 n Salzsäure auswäscht. Die Harze sowjetischer Erzeugung trennen die beiden Ionen mit steigender Wirksamkeit in der Folge SBS = SBSR<SDW-3<KU-2. Die Analyse der Harzfiltrate (nach der Trennung) wird mit Oxychinolin, Diphenylcarbazid oder Chinalizarin durchgeführt.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 359—361 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Akad. Wiss. UdSSR., Inst. physikal. Chem., Moskau. A. v. Wilpert

Über die Anwendung von Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) für die chromatographische Trennung von Rubidium und Caesium berichten A. P. Smirnov-Averin, G. B. Kostarev und N. N. Krot[1] nach einer kurzen Besprechung der wichtigsten Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Schwarzenbachschen Komplexone. Zur Trennung der *Caesium-* und *Rubidium*salze dient eine Säule (0,5×100 cm) mit SBS-Harz [Korngröße 0,25—0,35 mm; mit 10% iger NaCl-Lösung und Auswaschen in die Na-Form übergeführt]. Verff. lassen die neutrale wäßrige Lösung von je 1 mg-Äquivalent eines Cs- oder Rb-Salzes, unter Impfung mit ^{86}Rb bzw. ^{134}Cs durch die Säule fließen, waschen mit dest. Wasser nach und eluieren anschließend mit einer 0,5—1% igen ÄDTA-Lösung (Dinatriumsalz, $p_H \sim 5$) mit einer Geschwindigkeit von 2—3 ml/min. Die Komplexverbindung des Rubidiums erweist sich als stabiler, da sie vor der Cs-Verbindung eluiert wird. Nach diesem Verfahren können Rb in 90% iger Reinheit, Cs 65% ig gewonnen werden. Eine noch bessere Trennung versprechen längere Säulen und eine 2—3mal langsamere Auswaschgeschwindigkeit. Trennungsversuche mit dem Harz KU-2 fielen negativ aus.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 313—317 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.).
A. v. Wilpert

Kupfer und Mangan. H. M. Stevens[1] beschreibt zur Vorbereitung von Untersuchungen über Valenzänderungen in biochemischen Systemen *die papierchromatographische Trennung von Mn^{2+}, Mn^{3+}, Mn^{VII} sowie von Cu^{+} und Cu^{2+}*. Zugleich wird die Herstellung und Analyse eines Kupfer(I)-Oxinkomplexes beschrieben, dem nach den Ergebnissen die Formel $(CuC_9H_6ON \cdot C_9H_7ON)_2 \cdot C_5H_5N$ zugeschrieben wird. — *Arbeitsweise. Mangan.* Die Trennung der Mn-Ionen wird auf säuregewaschenem Whatman-Papier Nr. 1 mit einer Mischung aus 10 ml Eisessig und 30 ml Essigsäureanhydrid absteigend vorgenommen. Kurz bevor die Lösungsmittelfront die Startlinie erreicht, wird aufgetüpfelt. Zur Analyse ist nur eine Laufstrecke von 5 cm notwendig. Mn^{VII} zeigt sich als rosa Fleck über dem braunen Mn^{3+}. Außerdem kann eine Entwicklung mit einer Lösung von „Tetrabase" in Aceton vorgenommen werden. Nach dem Trocknen erhält man blaue Flecken für Mn^{3+} (R_f 0,94) und

Mn^{VII} (R_f 0,48) (manchmal auch für Mn^{2+} bei R_f 0,16). Beim Eintauchen in eine ätherische Oxinlösung, Trocknen und Entwickeln mit Ammoniak ergeben sich gelbe Flecken für Mn^{2+}. Infolge der gegenseitigen Einwirkung von Mn^{2+} und Mn^{VII} sind Trennungen dieser beiden Valenzstufen nicht möglich. Die Reduktion von Mn^{VII} auf dem Papier, die leicht zu vorauseilenden oder zurückbleibenden „Schwänzen" führt, wird durch Verwendung stärkerer (Ameisensäure) oder schwächerer Säuren (Propionsäure) im Eluenten beschleunigt. — *Kupfer.* Es wird mit der Mischung Äthanol-Eisessig-Äther (30:5:50) aufsteigend in CO_2-Atmosphäre eluiert. Das Chromatographiergefäß hat eine Größe von $30 \times 12{,}5$ cm. Eine Laufstrecke von 10—15 cm ist genügend. Die Streifen werden getrocknet und mit einer mit 2 n Salzsäure schwach angesäuerten Natriummolybdatlösung besprüht. Cu^+ zeigt sich als blauer Fleck. Wird nach dem Trocknen in Rubeanwasserstoffsäure (gelöst in Äther) getaucht und mit Ammoniak entwickelt, erscheinen beide Wertigkeitsstufen als olivgrüne Flecke. Die R_f-Werte sind für Cu^+ 0,6—0,7, für Cu^{2+} 0,2 bis 0,3. Ebenso sind Entwicklungen geringerer Empfindlichkeit mit Kaliumhexacyanoferrat(II) oder einer ätherischen Lösung von Oxin mit nachfolgender Ammoniakbehandlung möglich.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 435—438 (1957). Univ. Bristol (England).
D. Jentzsch

Trennung des Kupfers, Nickels, Eisens und Bleis von Platin, Palladium, Rhodium und Iridium. N. K. Pšenicyn, K. A. Gladyševskaja und L. M. Rjachova[1] erzielen in einer Reihe von ausführlich beschriebenen Versuchen eine sehr gute Trennung der unedlen Metalle von den Platinmetallen, indem sie die Pt-Metalle mit Salzsäure unter Zusatz von NaCl eindampfen und die Lösung durch eine Kationitsäule tropfen lassen. Die unedlen Metalle werden auf der Säule zurückgehalten, während die Platinmetalle in Form ihrer komplexen Anionen $[PtCl_6]^{2-}$, $[RhCl_6]^{3-}$, $[IrCl_6]^{2-}$, $[PdCl_4]^{2-}$ die Säule durchlaufen. Als Kationit wird Espatit KU-1 in der H- und Na-Form verwendet (Korngröße 0,1—1 mm, Durchflußgeschwindigkeit 4—5 ml/min durch eine 1×35 cm-Säule). Man kann auf diese Art Pt und Pd von Cu und Ni gut trennen, sowie auch Rh und Ir von Cu, Ni, Fe und Pb. Jedoch soll im letzteren Falle die Konzentration der NaCl-Lösung statt 1 % nur 0,5 % betragen, widrigenfalls Ni vom Kationit schlecht zurückgehalten wird. Durch Einschalten des Kationits kann man allerdings nicht die chemischen Trennungsverfahren ganz ausschalten, wenn es um die Analyse der Halbrohstoffe der Platinindustrie geht, denn es müssen auch weitere Unedelmetalle abgetrennt werden (As, Sb, Sn, Se und Te). Diese werden nach zwei nur kurz angedeuteten Verfahren abgeschieden, wobei die Flüchtigkeit der Chloride oder schwerlösliche Verbindungen (Sb, Sn, Te) die Kennzeichnung beider Verfahren darstellen. Hierbei werden geringe Zn- und Mg-Beimengungen gleichfalls auf einem Kationit von den Platinmetallen getrennt. Damit Au nicht auf dem Kationit reduziert wird, empfiehlt es sich, Au, Pt und Pd mit Hg_2Cl_2 zu reduzieren. Ru wird von den übrigen Pt-Metallen am besten als Tetroxyd mit $NaBrO_3$ abdestilliert. Für die Trennung von Rh und Ir werden drei Verfahren durchgeprüft. Zum Schluß werden noch drei Verfahren angeführt, die sämtlich befriedigende Ergebnisse liefern, und zwar bei der Analyse platinmetallarmer Schlämme, die Pt, Pd und Rh enthalten. — 1. Bestimmung der Summe Pt+Pd+Rh. 1—2 g Schlamm werden 3—4mal mit Salzsäure (1:1) erhitzt, in Königswasser gelöst, aus dem ungelöst gebliebenen Rest wird die Kieselsäure mit Flußsäure (im Goldtiegel) entfernt. Der dann noch ungelöst gebliebene Rest wird mit dem Unlöslichen vereinigt, das ein Zinkzusatz zum Salzsäureabsud (Pt-Metalle) erzeugt haben sollte. Die vereinigten Rückstände werden mit 5 Teilen BaO_2 2 Std im Tiegelofen bei 750—800° C verbacken, das Backgut wird in Salzsäure (1:1) gelöst, mit dem Königswasserauszug vereinigt, eingedampft

(Entfernen der N-Oxyde) und von der Kieselsäure abfiltriert (Nachwaschen mit HCl-Wasser). Dann wird mit Salzsäure bis 5 Vol-% angesäuert, mit Schwefelwasserstoff siedend gefällt (30—40 min), filtriert, in Königswasser gelöst und mit HCl und 1 g NaCl eingedampft. Nach dem Anfeuchten mit Salzzäure wird auf 100 ml verdünnt und die unedlen Metalle werden durch Aufgießen auf den Kationit (H-Form) abgetrennt (sie bleiben auf dem Kationit). Die Pt-Metalle werden als Sulfide gefällt, verglüht und gewogen. — Beim 2. und 3. Verfahren wird Rh getrennt bestimmt, Pt + Pd als Summe. 2. Man trennt wie oben bis zur Abscheidung von SiO_2, setzt 1 g NaCl hinzu und trennt auf der Kationitsäule. Darauf werden Pt+Pd mit Hg_2Cl_2 abgeschieden, gewaschen, getrocknet, verglüht, reduziert und gewogen. Man fällt das Rh als Sulfid, verglüht, reduziert und wägt es als metallisches Rh. 3. Man verfährt wie oben (Abtrennung von SiO_2). Dann dampft man etwas ein, setzt 0,2 g Na_2SO_4 und konz. H_2SO_4 hinzu und verwandelt durch Eindampfen in Sulfate. Die unedlen Metalle scheiden sich als basische Salze (hellgelb) aus. Man verdünnt auf rund 50 ml, setzt Thioharnstoff (0,1 g je 5 mg Edelmetalle) hinzu, dampft ein, verdünnt mit Wasser und filtriert (basische Salze, Sulfide des Pt, Pd, Rh und Cu), löst die Sulfide in Königswasser, trennt das Cu über das Kationitsäulchen ab und scheidet im Filtrat die Summe Pt+Pd mit Hg_2Cl_2 vom Rh. — Das vorgeschlagene Verfahren erweist seine Brauchbarkeit für die Trennung des Cu, Ni, Fe und Pb von Rh und Ir (sowie auch von Pt und Pd), wobei zugleich die geringere Beständigkeit des Komplex-Ions $[PdCl_4]^{2-}$ im Vergleich mit $[PtCl_6]^{2-}$ bestätigt wird.

[1] Ž. neorg. Chim. **2**, 1057—1068 (1957) [Russisch]. Akad. Wiss. UdSSR.

A. v. Wilpert

Magnesium. *Die widersprechenden Angaben über die Empfindlichkeit des Magnesiumnachweises mit Jod* veranlaßten A. S. Babenko[1] zu einer Nachprüfung dieser Reaktion, die bei einer Grenzverdünnung von 6 μg Mg/ml durchgeführt wurde, wobei gleichzeitig der Einfluß der Alkalien und Erdalkalien auf die Jodreaktion sowie auf den Nachweis des Mg mit Magneson und Chinalizarin untersucht wurde. — Es zeigt sich, daß mit steigender Löslichkeit ihrer Hydroxyde die Erdalkalien die Reaktion mit Jod steigend behindern: 6 μg Magnesium lassen sich mit Jod neben der 8000fachen Menge Ca und der 4500fachen Menge Ba nachweisen. Beim Nachweis mit Magneson und Chinalizarin hingegen steigt die Menge des zulässigen Erdalkalis vom Ca über Sr zum Ba erheblich an. Die zulässigen Mengen Na und K liegen für alle 3 Reagentien hoch (18700 bzw. 21600). Hingegen wird die Jodreaktion durch Spuren von Ammonium bereits erheblich gestört, da sich Jodstickstoff ($NJ_3 \cdot NH_3$) bildet. Während mit Magneson im Grenzfall 2 μg, mit Chinalizarin 4 μg Mg/ml nachgewiesen werden können, beträgt das Minimum an Mg 0,2 μg/ml beim Nachweis mit Jod. Der Nachweis mit der Jodreaktion ist also der empfindlichste der 3 Nachweise. Bei den sehr geringen Mg-Gehalten ist die Zugabenfolge der Reagentien von Wichtigkeit. Man setzt zu 1 ml Prüflösung 2—3 Tropfen 2n Natronlauge, schüttelt 2—3 min und setzt n Jodlösung bis zur deutlichen Färbung zu. Bei behutsamem Schütteln kann ein rotbrauner Ring 1—$1^1/_2$ cm vom Flüssigkeitsrande auf weißem Papier bei 0,2 μg Mg beobachtet werden. Ist NH_4 (maximal 1500 Teile je Teil Mg) vorhanden, muß der schwarze Niederschlag von Jodstickstoff durch Zusatz einiger Tropfen 3% iger H_2O_2-Lösung entfärbt werden (bei größeren Ammoniummengen ist der Zusatz von Alkali, Jod und Wasserstoffperoxyd zu wiederholen, bis der J-Zusatz keine Schwarzfärbung mehr erzeugt).

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 220—223 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Univ. Czernowitz (Bukowina).

A. v. Wilpert

Zur Mikrobestimmung von Calcium empfiehlt A. M. Amin[1] eine photometrische Methode. Das Calcium wird als Naphthylhydroxamat gefällt, der ziegelrote Nieder-

schlag wird gewaschen und bei Gegenwart von ammoniakalischer Pufferlösung (p_H 10) in einem Überschuß von ÄDTA-Lösung gelöst. Man erhält (je nach Calciummenge) eine gelbe bis ziegelrote Farbsalzlösung, deren Absorptionsmaximum bei 410 mμ liegt. — *Arbeitsweise.* Nach der üblichen Abtrennung der Restoxyde wird das Filtrat auf etwa 20 ml eingedampft und in einem 25 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Ein aliquoter Teil (5 ml) der erhaltenen Lösung wird in einem 10-ml-Zentrifugenglas mit 1 ml Pufferlösung versetzt (13,8 g NH_4Cl und 88 ml konz. Ammoniak werden in Wasser gelöst und auf 250 ml verdünnt). Man gibt tropfenweise unter ständigem Rühren 3 ml Fällungsreagens zu (100 mg Na-Naphthylhydroxamat werden in einigen Millilitern Wasser gelöst. Man fügt 1 Tropfen konz. Ammoniak hinzu und verdünnt mit Wasser auf 100 ml. Falls eine leichte Trübung zu beobachten ist, wird die Lösung vor Gebrauch filtriert), erhitzt das Reaktionsgemisch unter weiterem Rühren 3 min im kochenden Wasserbad, läßt anschließend langsam auf Raumtemperatur abkühlen, zentrifugiert 2 min bei etwa 3000 U/min, dekantiert die überstehende klare Lösung, wäscht den Niederschlag sorgfältig mit etwa 9 ml Waschflüssigkeit (50 ml der Pufferlösung werden mit Wasser auf 500 ml verdünnt), zentrifugiert erneut 2 min, gießt die überstehende Flüssigkeit ab, löst den Niederschlag unter Erwärmen (Wasserbad) in einem Gemisch aus 5 ml 0,1 m ÄDTA-Lösung und 1 ml Pufferlösung, spült mit Wasser in einen 10 ml-Meßkolben, füllt zur Marke auf und mißt die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung bei 410 mμ unter Verwendung von 10 ml-Küvetten. Vergleichslösung ist Wasser. Anhand einer Eichkurve wird ausgewertet. Im Bereich von 0—7,5 μg Ca/ml folgt die Kurve dem Beerschen Gesetz. Die Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten.

[1] Chemist-Analyst **46**, 31—34 (1957). Univ. Cairo, Giza (Ägypten). K. Machner

Quecksilber. V. Šedivec[1] beschreibt im Zusammenhang mit früheren Arbeiten[2] und in Anlehnung an eine Veröffentlichung von R. Wickbold[3] eine maßanalytische Bestimmungsmethode von Quecksilber durch *Titration mit Natriumdiäthyldithiocarbaminat-* („Carbat"-) lösung unter Verwendung von Kupfersalz als Indicator. Quecksilber bildet ein sehr schwer lösliches, farbloses Carbat, nach dessen restloser Fällung die braungelbe Färbung des Kupfercarbats auftritt und damit das Titrationsende anzeigt. An dem Quecksilberniederschlag treten aber Mitfällungserscheinungen des Kupfersalzes auf, die die Endreaktion unscharf machen. Man kann dies durch Zugabe eines Lösungsmittels für das Quecksilbercarbat verhindern. Wickbold verwendet Chloroform als Lösungsmittel, muß aber nach jedem Zusatz der Maßflüssigkeit kräftig schütteln. Nach Šedivec ist Pyridin als Lösungsmittel vorzuziehen, da dann in homogenem System gearbeitet wird. Setzt man weiter Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) und ggf. Weinsäure als Komplexbildner zu, so ist das Verfahren in Gegenwart vieler Metalle anwendendbar. Störend wirken auf jeden Fall Silber, größere Mengen Wismut, ferner Cyanid, Jodid, Thiosulfat, Rhodanid und Bromid. In Anwesenheit gefärbter Ionen ist die Arbeitsweise nach Wickbold vorzuziehen. — *Arbeitsvorschrift.* Man versetzt die 1—12 mg Hg enthaltende Lösung mit 1—5 ml 0,1 n ÄDTA-Lösung, ggf. auch mit Weinsäure, verdünnt auf 20 ml, gibt das gleiche Volumen Pyridin sowie 1 Tropfen 0,1 n Kupfersulfatlösung zu und titriert mit 0,01 n Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung bis zur beständigen braungelben Färbung. Scheidet sich mikrokristallines Hg-Carbat aus, wird weiteres Pyridin zugegeben.

[1] Chem. Listy **51**, 1471—1474 (1957) [Tschechisch]. Inst. f. Arbeitshygiene u. Berufskrankheiten Prag (ČSR). — [2] Vašák, V., und V. Šedivec: Chem. Listy **45**, 437 (1951); vgl. diese Z. **137**, 224 (1952/53). — [3] Diese Z. **152**, 262 (1956).

A. Kurtenacker

Die Reaktion zwischen Quecksilber(I)-salz und Kaliumhexacyanoferrat(III) hat R. S. Saxena[1] mit Hilfe potentiometrischer Titration untersucht. Der Äquivalenzpunkt entspricht der Bildung und Fällung der Verbindung $(Hg_2)_3[Fe(CN)_6]_2$. Andere Verbindungen sind nicht festzustellen. Die Titrationen geben scharfe und reproduzierbare Resultate.

[1] J. Indian chem. Soc. **34**, 415—416 (1957). Government College, Kota (Rajasthan) (Indien). A. Kurtenacker

Aluminium. Nach V. K. Zolotuchin[1] kann Aluminium ähnlich wie Beryllium[2] durch die alkalische Reaktion nachgewiesen werden, die frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd auf Zusatz einer neutralen Alkalifluoridlösung gibt: $Al(OH)_3 + 6\ F^- \rightleftarrows [Al\ F_6]^{3-} + 3\ OH^-$. — *Arbeitsweise.* Die zu prüfende Lösung wird mit 1 bis 0,01 n Natronlauge bis zur deutlichen Färbung (Phenolphthalein), versetzt, mit 0,1—0,01 n Salzsäure entfärbt, dann werden einige Tropfen einer etwa 1 n KF-Lösung zugegeben; eine auftretende Rosafärbung (des Phenolphthaleins) weist Al nach. Es sind Mengen bis hinab zu 1 μg/ml (Grenzverdünnung 1:1100000) nachweisbar. Gealtertes $Al(OH)_3$ reagiert weniger empfindlich. Die Hydroxyde von Cr, Ni, Co und Fe^{3+} setzen kein Alkalihydroxyd auf Zusatz von KF frei, $Zn(OH)_2$ gibt eine kaum merkliche Färbung, Mn stört durch die Färbung des Mn^{IV}-Hydroxyds. In Anwesenheit dieser Kationen der 3. Gruppe wird die Prüflösung mit NH_4OH und NH_4Cl versetzt, dann wird das OH^- ausgewaschen (Phenolphthaleinprobe), der Niederschlag in 2—3 ml Wasser aufgeschwemmt, nach Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Phenolphthalein mit einigen Tropfen 1 n KF-Lösung versetzt und falls nötig zentrifugiert. Auf diese Art sind 3 μg Al^{3+} neben einer 300fachen Menge der erwähnten 6 Ionen (in Äquivalenten) nachweisbar, während bei 150fachen Mengen dieser Ionen beim Peroxyd- und Ammoniakverfahren 5 μg Al nachzuweisen sind. Frisch (10 min) ausgeschiedene Kieselsäurebeimengung verursacht keine Phenolphthaleinfärbung.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 271—272 (1957). [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Lwow-Lemberg. — [2] Zolotuchin, V. K.: Ž. anal. Chim. **11**, 508 (1956); vgl. diese Z. **156**, 132 (1957). A. v. Wilpert

Thallium. I. A. Sirotina und I. P. Alimarin[1] beschreiben ein Verfahren zur *Bestimmung des einwertigen Thalliums durch radiometrische Titration mit 0,02 m Natriumtetraphenyloboratlösung.* Der verwendete Apparat besteht aus dem Fällungsgefäß, aus dem die Flüssigkeit nach jedem Zusatz der Maßlösung mit Hilfe einer Spritze durch ein Mikrofilterstäbchen in ein 2—2,5 ml fassendes Reservoir hochgesaugt werden kann. In diesem erfolgt die Bestimmung der Aktivität in bekannter Art mit einem Zählrohr. Zur Titration versetzt man die zu untersuchende Lösung mit etwa 0,05 ml ^{204}Tl-Lösung (150 mC/g) derart, daß die jeweils gemessene Aktivität 2000 Impulse/min nicht übersteigt. Durch Zusatz von Natriumacetat wird der p_H-Wert der Lösung auf etwa 5 gebracht. Während der Titration nimmt die Aktivität der Lösung linear ab, um sich nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes auf einem niedrigen Restwert konstant einzustellen. Der Äquivalenzpunkt ergibt sich also als Schnittpunkt zweier Geraden, zu seiner Festlegung genügen im allgemeinen je 2 Messungen vor und nach Erreichen des Reaktionsendes. Die Löslichkeit von $TlB(C_6H_5)_4$ beträgt $6 \cdot 10^{-7}$ Mol/Liter (das genügt für die quantitative Analyse nach dem Fällungsverfahren). Bei einer Einwaage von 0,1—6 mg Tl sind die Resultate auf 2—4% genau. Hg^{2+}, Cu, Ce, La und Th stören, da sie das Fällungsreagens zersetzen. Den störenden Einfluß einiger Elemente kann man durch ÄDTA-Zusatz ausschalten und so Tl in Anwesenheit von Cu, Pb, Cd, Zn, In und Fe bestimmen. Zur Bestimmung des Thalliums in Erzen und verschiedenen

Industrieproben (mit 0,01—0,1% Tl) löst man 0,1—0,3 g Probe in wenig Salpetersäure, filtriert, dampft ein, bringt mit einigen Kristallen Na-Acetat auf p_H 4—5 und titriert gegebenenfalls nach ÄDTA-Zusatz.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 367—371 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Akad. Wiss. UdSSR, Vernadsky-Inst., Moskau. A. v. WILPERT

Für die Bestimmung von niederwertigem Titan in Gegenwart von zweiwertigem Eisen verfährt man nach L. I. VESELAGO[1] so, daß man in einer Probe die Summe von Ti^{III} und Fe^{II} feststellt und in einer zweiten Probe Fe^{II} allein bestimmt. Der Ti^{III}-Gehalt ergibt sich dann aus der Differenz. — *Summenbestimmung von Titan(III) + Eisen(II).* Wegen der Luftempfindlichkeit von Ti^{III} ist darauf zu achten, daß die zu prüfende Lösung von vornherein mit einem Überschuß an dem zur Bestimmung dienenden Oxydationsmittel versetzt wird. Folgende Verfahren werden empfohlen (die aber bisher nur an Fe^{II}-freien Lösungen geprüft worden sind): 1. Oxydation mit Vanadium(V). Man zersetzt 0,1 g Probe in Gegenwart einer gemessenen überschüssigen Menge Vanadinsäurelösung mit 10 ml Flußsäure und 5 ml Schwefelsäure (D 1,84) und gibt die Flüssigkeit nach dem Abkühlen zu einem Gemisch von 30 ml Schwefelsäure (1:1), 20 ml gesätt. Borsäurelösung und 5 Tropfen 0,5%iger wäßriger Bariumdiphenylaminsulfonatlösung. Der Vanadium(V)-überschuß wird anschließend mit Mohrscher Salzlösung zurücktitriert. Das Flüssigkeitsvolumen soll bei der Rücktitration nicht größer als 200 ml sein. — 2. Oxydation mit Cer(IV)-salz. Man versetzt 0,1 g Probe mit einer gemessenen überschüssigen Menge $Ce(SO_4)_2$-Lösung, 5 ml Schwefelsäure (D 1,84) und 30 ml Phosphorsäure (D 1,7) (die Reihenfolge der Zusätze ist einzuhalten), erhitzt 15—30 min, kühlt ab, verdünnt mit Wasser auf 100 ml und titriert den Ce^{IV}-Überschuß mit Mohrscher Salzlösung und Phenylanthranilsäure als Indicator zurück. — 3. Oxydation mit Eisen(III)-salz. Die Einwaage wird im CO_2-Strom mit 15 ml Schwefelsäure und 5 ml Flußsäure in Anwesenheit von überschüssigem Eisen(III)-ammoniumsulfat zersetzt. Nach 20—30 min kühlt man (im CO_2-Strom), setzt 10 ml gesätt. Borsäurelösung zu und titriert das Eisen(II) mit 0,05 n $KMnO_4$-Lösung. — *Bestimmung von Eisen(II).* 1. Man leitet zur Ti^{III}-Oxydation 30 min lang einen Luftstrom durch 100 ml der 2 n schwefelsauren Lösung und titriert hierauf das Fe^{II} mit $Ce(SO_4)_2$- oder NH_4VO_3-Lösung und Phenylanthranilsäure als Indicator. — 2. Man oxydiert Ti^{III} mit Cer(IV)-salz bis zum Farbumschlag Violett-Gelb von zugesetztem Kakothelin-Indicator und titriert anschließend Fe^{II} mit $Ce(SO_4)_2$-Lösung in 2 n Schwefelsäure (Phenylanthranilsäure als Indicator). — 3. Man versetzt die zu prüfende Lösung mit einem Überschuß an Na_2WO_4 in 2 n Schwefelsäure mit Zusatz von 10—20 ml Phosphorsäure (D 1,7). Das blaue Reduktionsprodukt der Wolframsäure wird mit $KMnO_4$-Lösung bis zur Entfärbung titriert, worauf wieder die Fe^{II}-Bestimmung mit NH_4VO_3-Lösung und Phenylanthranilsäure-Indicator folgt. Bei dieser besonders zu empfehlenden Arbeitsweise betragen die Analysenfehler nur etwa 0,1—0,2 mg.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 381—385 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Akad. Wiss. UdSSR, Bajkov-Inst. f. Metallurgie. A. v. WILPERT

Über die Trennung von Titan(IV) und Chrom(III) durch Ionenaustausch-Chromatographie berichten I. P. ALIMARIN, T. A. BELJAVSKAJA und L. A. BAŽANOVA[1]. Die Bestimmung der Verteilungskoeffizienten zwischen Ionenaustauscherharzen und Ti^{IV}- sowie Cr^{III}-Lösungen in Salzsäure, Schwefelsäure oder Ammoniumrhodanidlösungen verschiedener Konzentration zeigt, daß die beiden Metalle etwa die gleiche Sorbierbarkeit besitzen, daher in diesen Medien nicht getrennt werden können. Eine Trennung gelingt jedoch in Äthylendiamintetraacetatlösung

(ÄDTA-Lösung): Man füllt eine Säule (14×1,5 cm) mit dem Harz SBS (in der H-Form), wäscht das Harz mit einer 0,5%igen ÄDTA-Lösung, bringt die Ti-Cr-Lösung auf die Säule und wäscht das Ti mit 0,5%iger ÄDTA-Lösung aus; danach wird das Cr mit 4 n Schwefelsäure extrahiert. Die Trennung gelingt befriedigend bei den Mengenverhältnissen Ti:Cr = 1:100 bis 10000:1. Gegenüber dem Harz SBS hatte EDE-10 (in der Cl^-, SO_4^{2-} und SCN^--Form) ein nur unbedeutendes Sorptionsvermögen (in salz-, schwefelsaurer sowie in NH_4CNS-Lösung).

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 377—380 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lomonosov-Univ., Moskau. A. v. Wilpert

Zur Untersuchung der Zusammensetzung der Komplexverbindungen des Thoriums mit verschiedenen Aminopolycarbonsäuren verwenden D. I. Rjabčikov und V. K. Beljajeva[1] das Hochfrequenztitrationsverfahren. Je 10 ml 0,02 m Thoriumchloridlösung werden mit verschiedenen Komplexonen im Verhältnis Mol Th : Mol Komplexon = 2:1,1:1, 1:2 und 1:3 versetzt und mit Alkalilösung titriert; außerdem wird die Th-Lösung direkt mit der Komplexonlösung titriert. Die Titrationen werden bei Zimmertemperatur durchgeführt, der Äquivalenzpunkt wird graphisch ermittelt. Der erhebliche Einfluß des Titrationsvolums auf die Leitfähigkeit wird durch Aufnahme einer Sonderkurve sowie durch Einhalten eines konstanten Anfangsvolumens (50 ml) nach Möglichkeit eliminiert. Die Zugehörigkeit vom Th zum Anion oder Kation in der Komplexverbindung wird durch Aufgießen der Lösung auf einen Kationit oder Anionit ermittelt. — *Ergebnisse.* Mit Uramyldiessigsäure (Ur) und mit Nitrilotriessigsäure (NTE) entstehen bei p_H 8,2 die Verbindungen $(NH_4)_2[Th(NTE)_2] \cdot 4H_2O$ und $(NH_4)_2[Th(Ur)_2] \cdot 4H_2O$, die also dem Mol.-Verhältnis Th : Komplexon = 1:2 entsprechen. Jedoch wird auch die Bildung von weniger stabilen Komplexen 1:1 angenommen. Mit Cyclohexan (Cy)-, Cyclopentan-, Cyclobutan- und Äthylendiamintetraessigsäure (Ä) entstehen Komplexe vom Mol-Verhältnis 1:1, und zwar $NH_4[Th(Cy)OH] \cdot 5H_2O$ mit Cyclohexandiamintetraessigsäure bei p_H 8,0, und $NH_4[ThÄOH] \cdot 4H_2O$ mit Äthylendiamintetraessigsäure bei p_H 7,0. Die Ergebnisse stimmen mit den Befunden von M. J. Cabell[2] überein.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 166—175 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Akad. Wiss. UdSSR, Vernadsky-Inst., Moskau. — [2] Analyst **77**, 859 (1952). A. v. Wilpert

Bei der Bestimmung kleiner Mengen Arsen als Molybdänblau ergeben sich leicht Minderwerte, da das Arsen während des Destillationsvorganges als $AsCl_3$ nicht vollständig erfaßt wird. D. N. Finkelštein und G. N. Krjučkova[1] empfehlen zur Verhütung der Verluste die Destillation ohne Einleiten eines neutralen Gases (N_2, CO_2) aus einer Lösung erfolgen zu lassen, die wenigstens 15 Gew.-% HCl enthält. Das Destillat soll in H_2O_2-Lösung aufgefangen werden. — *Ausführung.* Nach Lösung einer Probe von etwa 0,5—1 g Erz oder Metall in 10 ml Salpeter-Salzsäuremischung (1:3), setzt man 10 ml H_2SO_4 (1:1) und gegebenenfalls Flußsäure hinzu, dampft bis zum Auftreten der dichten SO_3-Dämpfe ein, verdünnt auf 50 ml mit Salzsäure (D 1,12), fügt 0,5 g Hydrazinsulfat und KBr hinzu und destilliert etwa $^3/_4$ des Volumens (Sirupkonsistenz des Rückstandes) ab. Das Destillat wird in 10 ml 1%igem Wasserstoffperoxyd aufgefangen und mit 10 ml Salpetersäure (D 1,4) eingedampft. Man benetzt den trocknen Rückstand mit 1—2 Tropfen 10%iger Alkalilösung, setzt 25—30 ml Wasser hinzu, siedet 3—5 min und verdünnt nach Abkühlung auf 100 ml. Zu einer Abnahme von 10 ml setzt man 4 ml Reagenslösung hinzu (50 ml 1%iger Ammoniummolybdatlösung in 6 n H_2SO_4 + 5 ml 0,15%iger Hydrazinsulfatlösung auf 100 ml), verdünnt auf 40 ml und siedet 3—5 min. Nach erneutem Abkühlen wird auf 50 ml verdünnt und photometriert bei 680—700 mμ.

Gleichzeitig wird ein Blindwert bestimmt. Die Eichkurve ist im Bereich 0 bis 0,1 mg As/50 ml eine Gerade. Das Verfahren ermöglicht 0,0005—0,5% As in Eisenerzen, Schwarz- und Buntmetallen mit hoher Genauigkeit zu bestimmen.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 196—200 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Uraler Geolog. Verwaltung. A. v. Wilpert

Antimon. A. I. Čerkesov und A. I. Busev[1] berichten über *neue hochempfindliche spezifische Reaktionen* auf Antimon. Ausgehend von der Beobachtung, daß die Gruppe —(OH)C = C(OH)— für den Nachweis von dreiwertigem Antimon spezifisch ist, wird folgendes *Verfahren* empfohlen. Auf ein Filtrierpapier wird 1 Tropfen einer 2%igen Lösung von *Gallein* (3′,4′,5′,6′-Tetraoxyfluoran) in Aceton gebracht; nach dem Austrocknen setzt man 1 Tropfen Gemisch (1 ml Prüflösung + 1 ml Aceton) und 1 Tropfen 0,5 n Salzsäure zu. Antimon(III) wird durch eine violette oder rosaviolette Färbung auf orangefarbigem Hintergrund angezeigt. In Abwesenheit anderer Kationen sind 0,005 μg Sb (Höchstverdünnung $1:3{,}3 \cdot 10^5$), bei deren Anwesenheit noch 0,05 μg Sb nachweisbar. 1000—10000fache Mengen an Alkalien, Erdalkalien, Mg, Zn, Cd, Hg^{I}, Hg^{II}, Pb, Al, Fe, Cr^{III}, Co, Ni, Mn^{2+}, Cu, UO_2^{2+}, Th, Bi sowie nicht über 100fache Mengen an Sn^{2+} und Sn^{IV} stören nicht. Man kann Sb^{III}, Pb und Bi nebeneinander photometrisch bestimmen (hierüber wird später berichtet). Gallein hat Indicatoreigenschaften (in stark saurer Lösung gelb, in alkalischer violett), mit Sn sind die Färbungen wie in saurer Lösung. — Mit einer gesättigten Lösung von *Hämatoxylin* in Aceton kann der Nachweis von Sb^{III} auf genau die gleiche Weise ausgeführt werden; in Gegenwart von Sb^{III} entsteht eine blaue oder violette Färbung auf rotem Grund; nachweisbar sind 0,03 μg Sb (Verdünnungsgrenze $1:5 \cdot 10^4$). Fremdionen verhalten sich wie bei Gallein.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 268—270 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Techn. Inst. Fisch-Ind. u. -Wirtsch., Astrachan, und Lomonosov-Univ., Moskau.
A. v. Wilpert

Als weitere Farbreaktion auf Antimon eignet sich nach A. I. Želvis[1] die mit teilweise an der Luft oxydiertem *Diphenylcarbacid* in salzsaurer Lösung entstehende Himbeerfarbe, die mit Amylalkohol (weniger gut mit CCl_4, $CHCl_3$, Äthyläther, Benzol oder Äther-Amylalkohol) extrahierbar ist. — *Ausführung.* Zu 1 bis 2 Tropfen der Prüflösung, die das Antimon in dreiwertiger Form enthält, gibt man 5—10 Tropfen 1 n Salzsäure, 10 Tropfen Amylalkohol und 1—2 Tropfen partiell oxydierte 1%ige alkoholische Diphenylcarbazidlösung zu und schüttelt: in Anwesenheit von Sb^{3+} ist die obere Schicht grell himbeerfarben. Die kleinste nachweisbare Menge beträgt $2 \cdot 10^{-5}$ g Sb^{3+}. — In Gegenwart von Fremdionen ist die Reagensmenge zu steigern. 100fache Überschüsse an Cr^{3+} und Cr^{VI}, Cd, Mn^{2+}, Co, Ni, Mg, Bi, Cu, Zn, Al, Ag, ferner 50fache Überschüsse an Pb, NH_4 und Fe stören nicht. Es stören: Sn^{4+} (gibt ähnliche Färbung), Sn^{2+} (senkt die Empfindlichkeit), 10fache V-Mengen (gelbe Färbung), Salpeter-, Schwefel- und Essigsäure (zerstören die Farbe), Phosphationen (verlangen größeren Salzsäurezusatz). — Die Reaktion kann auch in Tüpfelform ausgeführt werden, indem die salzsaure Prüflösung auf Filtrierpapier gebracht und mit einem kleinen Tropfen Diphenylcarbazidlösung überdeckt wird: himbeerroter Fleck. Die Diphenylcarbazidlösung soll 2—3 Wochen alt sein, widrigenfalls man sie durch ein ½stündiges Hindurchleiten von Luft künstlich altert.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 421 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forsttechn. Kirov-Akad., Leningrad. A. v. Wilpert

Wismut. Nach Versuchen von A. I. Busev[1] kann Wismut bei p_H 1 unter Verwendung von 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN) als Indicator[2] sehr gut komplexometrisch titriert werden. Maßlösung ist die übliche 0,01 m oder 0,05 m Lösung des Dinatriumsalzes der Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTA). Die Titration wird selbst durch große Pb-Mengen nicht gestört, desgleichen stören nicht Cd, Zn, Sr, Ba, Ca, Mg, Al, In, Ga, Ag, Mn u. a., auch Spuren von Cu, Co, Ni, Cr und Hg können zugegen sein. Tartrat und Pyrophosphat stören. In einer Lösung vom p_H-Wert > 2,5—3,2 ist die Bestimmung weniger spezifisch. Ein Ersatz von ÄDTA durch Hexamethylendiamintetraessigsäure oder das Dinatriumsalz der Benzhydrylamindiessigsäure[3] ist nicht möglich, da Bi mit diesen Verbindungen keine stabilen Komplexe bildet. — *Ausführung.* 1—10 ml einer 0,05—0,1 m Bi-Nitratlösung werden mit Ammoniak unter Verwendung eines Universal-Indicatorpapiers auf p_H 1 eingestellt. Dann setzt man 1—2 Tropfen der 0,1 %igen methanolischen PAN-Lösung hinzu und titriert mit der ÄDTA-Lösung bis zum deutlichen Übergang Rosa → Gelb. Die Fehler in reinen Bi-Lösungen betrugen maximal —1,25 mg Bi (—6 %), in Anwesenheit von Fremdionen werden nur Plusfehler (maximal 0,2 mg gleich 9 %) beobachtet.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 386—389 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lomonosov-Univ., Moskau. — [2] Über den PAN-Indicator und seine Anwendungen vgl. u. a. diese Z. **149**, 138 (1956); **153**, 120 (1956); **155**, 115 (1957); **156**, 357 (1957). — [3] Vgl. diese Z. **149**, 137 (1956). A. v. Wilpert

Eine Untersuchung der Extraktion von Rhodanidkomplexen des Niobs mit organischen Lösungsmitteln hat K. V. Troickij[1] durchgeführt, indem z. B. 1 ml Nioblösung unter Zusatz von ^{95}Nb mit 2,5 ml 20 %iger KSCN-Lösung, 1,5 ml 15 %iger $SnCl_2$-Lösung in 4 n Salzsäure und 2,5 ml konz. Salzsäure vermischt wurden und nach dem Stehen (45 min) $^1/_3$ des Volums an organischem Lösungsmittel zugesetzt wurde. Am ausführlichsten wurde die Extraktion mit Diäthyläther untersucht. Dabei ergab es sich, daß sowohl farbloses wie gefärbtes Nb-Rhodanid extrahiert wurden. Im Konzentrationsintervall 66 bis 10^{-5} µg/ml Nb wurden 71 bis 80 % Nb extrahiert. — Bei geringer Konzentration an KSCN (0,017—0,033 g/ml) bildet sich das farblose Nb-Rhodanid, bei wenig HCl (0,03—0,06 g/ml) bleibt die Lösung vor der Extraktion farblos, der Extrakt färbt sich nachträglich. Reine salzsaure Nb-Lösungen (also ohne KSCN-Zusatz) werden nur zu 0,3—1,9 % extrahiert. Komplexbildende Ionen (Fe, W, Co) senken die extrahierte Menge bedeutend; auch die Ionen $C_2O_4^{2-}$, F^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, Citrat, Tartrat beeinträchtigen oder verhindern die Extraktion. Na_2HPO_4 und Ascorbinsäure zeigen wenig Einfluß. Beim Eindampfen der Ätherlösung mit Alkohol geht das gesamte Nb in die gelbe alkoholische Lösung über, der dabei entstehende Niederschlag enthält kein Nb. Obgleich nicht alles Nb durch den Äther extrahiert wird, kann man dennoch die Lösungen zur colorimetrischen Nb-Bestimmung benutzen, da der Gehalt an Gesamt-Nb prozentual wenig veränderlich ist. Die Grenze der Bestimmbarkeit liegt bei etwa 1,3 µg Nb/ml. Die günstigsten Bedingungen für die Extraktion mit Äthyläther sind: 0,06—0,1 g KSCN/ml; 0,1—0,2 g HCl/ml; 0,01—0,05 g $SnCl_2$/ml. Von weiteren organischen Lösungsmitteln extrahieren Benzol, Cyclohexan, Chloroform und CCl_4 Niob praktisch überhaupt nicht. Cyclohexanon, Methylbutylketon, Isoamylalkohol, Äthylacetat, Amylacetat, Isopropyläther sind wirksamer als Diäthyläther. Am meisten ist Butylalkohol zu empfehlen, der nahezu 90 % des Niobs extrahiert, und zwar unter Gelbfärbung, während die anderen Extraktionsmittel teils unter Gelbfärbung, teils farblos extrahieren, wobei die wäßrige Lösung teils gefärbt, teils farblos ist.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 349—354 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Akad. Wiss. UdSSR., Vernadsky-Inst., Moskau. A. v. Wilpert

Über rotationsanalytische Untersuchungen an Tantaloxyd berichten D. Premaswarup und R. F. Barrow[1] in Ergänzung einer früheren Arbeit[2]. Es werden Rotations- und Schwingungsbanden im ultravioletten und sichtbaren Bereich der Spektrums angegeben und daraus Konstanten für Tantaloxyd abgeleitet.

[1] Nature (Lond.) **180**, 602—603 (1957). Univ. Oxford (England). — [2] Premaswarup, D.: Ind. J. Physics **29**, 109 (1955); Nature (Lond.) **175**, 1003 (1955).

H. Garschagen

Für die Mikrobestimmung von Thiosulfat mit elektrolytisch erzeugtem Jod und Stärke als Indicator verwenden M. A. V. Devanathan, Q. Fernando und P. Peries[1] das von ihnen entwickelte *Puls-Coulometer*[2]. Hierbei werden Stromstöße konstanter Stärke (~ 2000 μC), deren Zahl elektromechanisch ermittelt wird, durch den Elektrolyten geschickt und auf diese Weise Schwierigkeiten der üblichen Coulometrie (Konstanthaltung des Stromes über längere Zeit; komplizierte Anordnung zum Messen kleiner Zeitintervalle) ausgeschaltet. 50—100 mg Natriumthiosulfat/l können mit einer Genauigkeit von 1% bestimmt werden. Die Methode ist auch für die *Mikrobestimmung von Jod* geeignet, wobei mit überschüssigem Thiosulfat versetzt und der Überschuß mit elektrolytisch erzeugtem Jod zurücktitriert wird. An dem bereits beschriebenen Coulometer[2] werden nur geringfügige Änderungen vorgenommen. — *Ausführung.* Der benutzte Elektrolyt setzt sich aus 10 ml 10%iger Kaliumjodidlösung, 0,25 ml 1%iger löslicher Stärke und einem gemessenen Volumen 0,005 n Natriumthiosulfatlösung zusammen. Ein Pt-Blech dient als Generatoranode, die über einen Agar-Agar-Pfropfen mit der gesättigten Kalomelelektrode als Kathode verbunden ist. Gerührt wird magnetisch. Bei jedem Stromstoß färbt sich die Umgebung der Generatoranode blau, die Färbung verschwindet jedoch praktisch sofort (gegen Ende der Titration allerdings langsamer). Am Endpunkt selbst ist die gesamte Lösung schwach rosa gefärbt. Blindwertbestimmungen sind erforderlich, aber durchaus reproduzierbar.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 292—293 (1957). Univ. Colombo (Ceylon). — [2] Devanathan, M. A. V., and Q. Fernando: Trans. Faraday Soc. **52**, 1332 (1956).

Nelly Konopik

Zur Schnellbestimmung kleiner Selenmengen empfiehlt V. V. Pacuk[1] die Reduktion in stark saurer Lösung zu elementarem Selen, das dann in $KMnO_4$-Lösung von bekanntem Wirkungswert zu H_2SeO_4 gelöst wird. Der unverbrauchte $KMnO_4$-Rest wird mit Eisen(II)-Permanganat zurücktitriert. Nach diesem Verfahren kann noch 1 μg Se erfaßt werden. Die Empfindlichkeit der Methode ist damit 3mal so groß als die des direkten Titrationsverfahrens der selenigen Säure mit Permanganat. — *Ausführung.* In *reinen Selenlösungen:* 1 ml Na-Selenit (0,008 bis 0,8 mg Se) wird mit 1 ml konz. Schwefelsäure vermischt und nach dem Abkühlen wird 1 ml konz. Salzsäure (gesättigt mit SO_2) zugefügt. Die Koagulation des Selens wird durch 1—2 Tropfen 5%iger $BaCl_2$-Lösung beschleunigt (unter Umständen ist erneuter Zusatz von $BaCl_2$ erforderlich). Man zentrifugiert, wäscht bis zum Verschwinden der Chlorreaktion 4—6mal mit Wasser, zerdrückt etwaige Selenklümpchen, setzt 1 ml 2 n Schwefelsäure und 0,1—0,2 g K_2SO_4 hinzu und erhitzt bis zur Bildung einer grünlichen Lösung. Dann setzt man 1 ml 0,02 n $KMnO_4$-Lösung zu, erhitzt schwach, schüttelt bis zum völligen Auflösen des Selens, gibt 1 ml 0,02 n Mohrsche Salzlösung hinzu und schüttelt bis zum Verschwinden der roten Färbung. Nach Zusatz von 1—2 g Na-Pyrophosphat titriert man mit 0,02 n $KMnO_4$-Lösung bis zur bleibenden (1—2 min) Rosafärbung. — *Einfluß von Fremdelementen.* Tellur stört nicht, da es bei der hohen Acidität nicht ausfällt. Von anderen Elementen sind besonders die mit wechselnder Valenz zu berücksichtigen, in erster Linie Eisen, dann Cu, As, Sb und gegebenenfalls Cr. In deren

Anwesenheit verfährt man wie oben, dann wäscht man (jedesmal zentrifugierend), das ausgeschiedene Se erst 2 mal mit 2—3 ml 2 n H_2SO_4, darauf mit Wasser 4—5 mal. Weiter wird wie oben verfahren; 28 mg Eisen stören nicht, bei 300 mg Fe muß man den Se-Niederschlag mehrmals mit 2 n H_2SO_4 auswaschen. Bis 0,19 g Cu sowie bis 0,01 g Sb beeinflussen die Ergebnisse nicht wesentlich. Die Bestimmung des Selens kann auch im Makroverfahren erfolgen, jedoch muß in diesem Falle filtriert (statt zentrifugiert) werden. Das erfordert die Verwendung eines Glas(tiegel)filters, auf welchem die Auflösung des Selens nicht mehr so leicht erfolgt.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 230—235 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Berginst. Sverdlovsk. A. v. Wilpert

Über die Oxydation von dreiwertigem zu sechswertigem Chrom mittels Perchlorsäure haben N. V. Belogorskaja, V. I. Petrašen und B. Z. Rudoi[1] Versuche angestellt, die zeigen, daß ohne Katalysator eine vollständige Überführung in Chrom(VI) nicht zu erreichen ist. Steigerung der Schwefelsäurekonzentration, der Temperatur (von 200 auf 225° C) und der Einwirkungsdauer (von 2 auf 12 min) haben eine weitgehende Verminderung der zunächst über 90% betragenden Chromsäurebildung zur Folge. Nach Auffassung der Verff. hängt dies damit zusammen, daß Perchlorsäure unter den Versuchsbedingungen allmählich zerfällt und das als Zerfallsprodukt entstehende Wasserstoffperoxyd die bereits gebildete Chromsäure wieder zu Cr^{III} reduziert. Unter Zusatz von H_2O_2 ausgeführte Versuche bestätigen den angenommenen Reaktionsverlauf. — Versetzt man hingegen die zu oxydierende Cr^{III}-Lösung mit 0,2 g MnO_2, so tritt eine rasche, vollständige Überführung in Cr^{VI} ohne Rückbildung von Cr^{III} ein. Innerhalb von 2 min werden bei 130° C 97%, bei 170—180° C 98,4 bis 99,4% des 3wertigen Chroms oxydiert. Die Temperaturen sind verhältnismäßig niedrig (s. oben).

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 193—195 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Veterin. Inst. Novočerkassk (UdSSR). A. v. Wilpert

Über die photometrische Bestimmung des Wolframs und Molybdäns in Form ihrer Rhodanidkomplexe haben A. K. Babko und O. F. Drako[1] Untersuchungen angestellt. Die intensiven Färbungen treten auf, wenn Molybdän und Wolfram aus der sechswertigen zur fünfwertigen Stufe reduziert werden. Während nun eine weitere Reduktion von W^V zu W^{III} die Färbung nicht beeinflußt, wird die Färbung der Rhodanidkomplexe des Molybdäns bei dessen Reduktion bis zu Mo^{III} sehr abgeschwächt. Zur Bestimmung des Molybdäns neben Wolfram wird empfohlen, die Konz. des Rhodanidions nicht unter 0,3 m sinken zu lassen und die Messung im Pulfrich-Photometer bei 500 mμ vorzunehmen (wo W eine sehr geringe Absorption besitzt), während zur Bestimmung des Wolframs die Konz. der Rhodanidionen auf 1,5 m zu erhöhen ist und die Bestimmung bei einer kürzeren Welle (470, besser sogar 430 mμ) erfolgen soll. Als Reduktionsmittel können für Wolfram Ti^{3+} und Cr^{2+} angewandt werden, während $SnCl_2$ weniger gut reproduzierbare Resultate ergibt. Durch die starken Reduktionsmittel wird Molybdän zu dem wenig gefärbten Mo^{III} reduziert. Für die Bestimmung des Molybdäns werden (zwecks Vermeidung stärkerer Reduktion) schwächer wirkende Reagentien, z. B. Thioharnstoff empfohlen.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 342—348 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Akad. Wiss. UkrainSSR., Inst. allg. u. anorgan. Chemie, Kiew. A. v. Wilpert

Uran. Die starke *Absorption des Uran(VI)-Komplexes mit Tributylphosphat* bei 250 mμ ($\varepsilon \approx 2400$) wird von B. E. Paige, M. C. Elliott und J. E. Rein[1] zur quantitativen photometrischen Bestimmung von Uran herangezogen. Voraussetzung

ist die Extraktion des Urans aus 6 m Natriumnitratlösung mit 25%igem Tributylphosphat in Isooctan. Höhere Tributylphosphat-Konzentration vermindert die Selektivität der Uranabtrennung. — *Arbeitsvorschrift für 0,01 bis 0,1 mg U/ml.* 10 ml der Ausgangslösung werden mit 5,1 g festem Natriumnitrat versetzt und nach dem Lösen mit Salpetersäure auf p_H 3 eingestellt. Man überführt unter Nachspülen mit 6 m $NaNO_3$-Lösung (p_H 3) in einen 60-ml-Schütteltrichter und gibt 10 ml Extraktionsmittel (1 Raumteil Tributylphosphat + 3 Teile Isooctan) hinzu. Man schüttelt 4 min, läßt die Phasen sich absetzen und mißt die Extinktion der organischen Phase in 1-cm-Küvetten bei 250 mμ gegen eine gleichartig behandelte Blindprobe. Bei größeren Gehalten nimmt man aliquote Teile und verfährt wie oben. Bei kleineren Mengen (*0,002 bis 0,01 mg U/ml*) bestehen zwei Möglichkeiten. Entweder kann man das Volumenverhältnis wäßrige Phase/organische Phase auf 4:1 verändern oder man verwendet 5 cm-Küvetten. Im letzten Fall wird die wäßrige Lösung mit 5%igem Tributylphosphat in Isooctan extrahiert, da wegen der Eigenabsorption des Tributylphosphates die notwendige hohe Spaltweite die Genauigkeit verringert. Al, Ba, Bi, Cd, Cr^{III}, Co, Cu, Fe^{II}, Pb, Li, Mg, Ni, Ag, Na, Zn, Acetat, Chlorid, Chromat, Perchlorat und Sulfat stören bis 0,5 mg/ml nicht, Fe^{III}, Be, Mn, Hg, Citrat und Fluorid sind bis 0,05 mg/ml ohne Einfluß, während Ce^{III}, Ru^{III}, Sn^{II}, Ti^{III}, Zr, As, Mo, V, W und Oxalat bereits bei 0,005 mg/ml Störungen verursachen. In Abwesenheit der störenden Ionen wird die Standardabweichung zu 1% angegeben. Für die Bestimmungen benutzen die Verff. ein Beckman DU-Gerät.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1029—1032 (1957). Phillips Petroleum Co., Idaho Falls. H. Specker

Fluor. A. A. Guntz und M. Arène[1] geben eine sehr einfache Apparatur zum Abdestillieren der Kieselfluorwasserstoffsäure bei der Fluorbestimmung nach Willard und Winter an. Die neue Apparatur hat den Vorteil, daß man ohne besonderen Wasserdampferzeuger auskommt. Der äußere Teil des etwa 1 l fassenden Gefäßes aus Pyrexglas (Abb. 1) wird mit verd. Schwefelsäure gefüllt. Beim Kochen destilliert zunächst praktisch nur Wasserdampf in das innere Gefäß, in welchem sich die Lösung der Substanz befindet. Die Temperatur des Wasserdampfes steigt im Laufe der Destillation an. Füllt man z. B. 1 kg 60%ige Schwefelsäure ein und destilliert 100 g H_2O ab, so steigt der Siedepunkt von 140° auf 157° C. Das 100 g Wasser entsprechende Dampfvolumen genügt erfahrungsgemäß, um die in Betracht kommenden Fluormengen sicher in die Vorlage überzutreiben. Die sehr geringen Mengen Schwefelsäure, die mit verdampfen, stören die Analyse nicht. — Die Säure im äußeren Gefäß kann nach Zugabe der abdestillierten Wassermenge immer wieder verwendet werden.

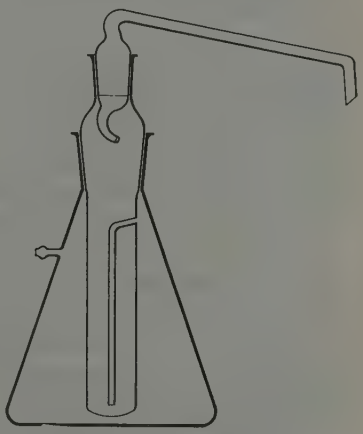


Abb. 1. Apparatur zum Abdestillieren von Kieselfluorwasserstoffsäure nach Guntz und Arène

[1] Chim. analytique **39**, 260—262(1957). G. Denk

Die Mohrsche Methode zur Bestimmung von Chloriden haben R. Belcher, A. M. G. MacDonald und E. Parry[1] erneut kritisch untersucht, um einige strittige Punkte aufzuklären. Es wird empfohlen, den Blindwert unter Verwendung von $CaCO_3$-Aufschlämmung zu titrieren (für 0,1 g Chlorid etwa 0,25 g $CaCO_3$). In Übereinstimmung mit den Angaben von A. J. Berry und J. E. Driver[2] wird festgestellt, daß der Indicator neutralisiert werden sollte, um eine bessere Regelung des p_H-Wertes der Lösung zu erhalten (der p_H-Wert der Lösung soll nach Zugabe des Indicators zwischen 6,5 und 10,3 liegen, bei Gegenwart von Ammoniumsalzen jedoch nicht höher als 7,2 sein). An Stelle des neutralisierten Indicators kann man mit gleichem Erfolg auch eine bequemer herzustellende Lösung verwenden, die in 100 ml 4,2 g Kaliumchromat und 0,7 g Kaliumdichromat enthält; dieses Verhältnis hat sich wegen seiner Pufferwirkung am besten bewährt. Phosphat und Arsenat verursachen nur einen geringen Mehrverbrauch an $AgNO_3$-Maßlösung und können unter Umständen toleriert werden. Oxalat stört, kann aber durch Fällung als Calciumoxalat beseitigt werden, wenn man Calciumcarbonat und einen geringen Überschuß an 2 n Salpetersäure zugibt. Fluorid sowie Zink sind wirkungslos. Eisen stört, kann jedoch teilweise mit Fluorid getarnt werden. Aluminium verursacht nur leicht erhöhte Resultate. Die störenden Kationen können nicht mit ÄDTA getarnt werden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 524—529 (1957). Univ. Birmingham (Engl.). — Analyst **64**, 730 (1939). K. Machner

Die Verteilung von Polyjodiden zwischen wäßrigen Lösungen und organischen Lösungsmitteln untersuchen R. Bock und T. Hoppe[1] mit Alkalipolyjodiden und verschiedenen organischen Lösungsmitteln, wobei sich Nitromethan und Äthyläther als die wirksamsten erweisen. Die Verteilungskoeffizienten nehmen in der Reihe der Alkalimetalle vom Li zum Cs und beim gleichen Alkalimetall vom Chlorid zum Jodid zu. Fluoride ordnen sich, soweit untersucht, zwischen Chlorid und Bromid ein. Die Verteilungskoeffizienten steigen ferner mit der Konzentration an freiem Jod. Im System KJ-J_2-Wasser-Nitromethan gilt das Nernstsche Gesetz nicht. Da bei Verwendung von Nitromethan, Nitrobenzol und Diäthyläther keine Trennung der Alkalimetalle erzielt werden kann, wurden Mischungen verschiedener Lösungsmittel mit Nitromethan untersucht. Bei Mischungen des Nitromethans mit Benzol bleibt bei mittleren Benzolgehalten die Verteilung des Rb-Polyjodids erhalten, während die Verteilung des K-Polyjodids in die organische Phase stark abnimmt. Erst bei recht hohen Benzolkonzentrationen nimmt auch die Verteilung des Rb-Polyjodids in die organische Phase ab. Versuche, die mit Polyjodiden der Erdalkalibromide durchgeführt worden sind, lassen ähnliche Verhältnisse bei den Erdalkalimetallen erwarten.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 406—415 (1957). Farbwerke Hoechst AG., Frankfurt/M.-Hoechst. Hildegard Pluskal

Zur titrimetrischen Bestimmung von Jodid-, Bromid- und Chlorid-Ion nebeneinander in einer Einwaage verwendet A. S. Vorobjev[1] eine Abänderung des bekannten Acetonverfahrens von R. Berg[2]. Man titriert zuerst das J^- in $\sim$ 1 n schwefelsaurer Lösung mit 0,1 n KJO_3-Lösung in Anwesenheit von Aceton; anschließend wird die Konzentration der Schwefelsäure auf 7 n gesteigert und das Br^- mit 0,4 n KJO_3-Lösung titriert. Den Schluß bildet die Titration von Cl^- nach Volhard. Die minimal bestimmbaren Konzentrationen bei diesem Verfahren sind 0,0014 n J^-, 0,018 n Br^-, 0,0017 n Cl^-. — *Ausführung.* Das Gemisch soll je 5—10 ml 0,01—0,1 n KJ-, 0,02—0,1 n KCl- und 0,2 n KBr-Lösung enthalten. Man setzt 15 ml Aceton und 3—5 ml Schwefelsäure (1:3) hinzu. Die

Lösung soll danach farblos bleiben, sie ist hinsichtlich der Schwefelsäure 0,8 bis 1,3 n. Man titriert das Jodid (0,001—0,01 n) mit 0,01—0,1 n KJO_3-Lösung, wobei das freigewordene Jod mit dem Aceton unter Bildung von Jodaceton reagiert und die Lösung periodisch entfärbt wird (die konzentriertere Lösung, 0,01 n, bleibt bis fast zum Schluß gefärbt); im Äquivalenzpunkt bleibt die Lösung auch bei neuem Jodatzusatz ungefärbt (Kontrollzusatz von 1—2 Tropfen Maßlösung). Daraufhin werden 15 ml Schwefelsäure (2:1) zugegeben (bis zur Gesamtkonz. 6,7—7,3 n an H_2SO_4). Man titriert jetzt das Br^- in der von der Säure erwärmten Lösung mit 0,40 n KJO_3-Lösung tropfenweise, bis der letzte KJO_3-Tropfen keine Gelbfärbung mehr verursacht. Dann wird die Lösung abgekühlt und das Cl^- nach Volhard titriert (bei geringerer Cl-Konz. wird nephelometrisch gearbeitet). Die Gesamtanalyse dauert 12—15 min. Beleganalysen weisen die Brauchbarkeit des Verfahrens nach.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 395—397 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Pädagog. Inst., Iševsk. — [2] Diese Z. **69**, 342, 368 (1926). A. v. Wilpert

Rhenium. V. Patrovský[1] berichtet über die optimalen Bedingungen zur photometrischen Bestimmung des Rheniums als Rhodanid sowie über die Trennung des Rheniums von anderen Elementen besonders von Molybdän. — Für die *photometrische Bestimmung* von Re in Form des orangegelben Komplexes des 6wertigen Rheniums ist von Bedeutung, daß in einem Volumen von 50 ml die Mengen konz. Salzsäure von 6—10 ml, die Menge 20%iger KSCN-Lösung von 5—15 ml, die Menge 20%iger Zinn(II)-chloridlösung (in Salzsäure 1:1) von 0,4—1 ml geändert werden können, ohne die Farbintensität zu beeinflussen. Die Farbe ist 3—6 min konstant. Sie läßt sich in Äther ausschütteln und besitzt darin bei gleicher Re-Menge eine bedeutend größere Intensität als in Wasser. In beiden Lösungsmitteln besteht bei 435 mμ (Absorptionsmaximum) eine lineare Beziehung zwischen Extinktion und Re-Konzentration. — Für die *Trennung des Rheniums* von anderen Elementen wird die Extraktion der Rhodanidkomplexe mit Äther empfohlen. Ohne Anwendung eines Reduktionsmittels ($SnCl_2$) bleibt Rhenium in der wäßrigen Phase, während Molybdän und eine Reihe anderer Elemente (Ta, Nb, Ti, Cu, Au, Fe^{3+}, W, Co, Se, Te) in den Äther übergehen, davon Co, Fe und W unvollständig. Nach der Reduktion werden mit dem Rhenium Pt, (W, Mo) und Co, das letzte unvollständig, extrahiert. Platin ist das einzige ernsthaft störende Metall. Außerdem stört Phosphorsäure in großer Konzentration. Die Trennung von größeren Mengen Mo durch Extraktion ist nur quantitativ, wenn eine gewisse Menge Eisen(III) zugegen ist. Die vollständige Extraktion großer Mo-Mengen erfordert verhältnismäßig viel Äther. Um an Äther zu sparen, kann man das Re aus alkalischer Lösung als Sulfid fällen, wobei Zinksulfid als Sammler dient, während Mo zum größten Teil als Sulfosalz in Lösung bleibt. — *Bestimmung von Rhenium in Molybdänit.* Man schließt 1—2 g Probe im Eisentiegel mit 5—8 g Natriumhydroxyd und 5 g Natriumperoxyd auf, löst die Schmelze in Wasser und filtriert. Das Filtrat wird mit Salzsäure schwach sauer, dann mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht. Nach Zugabe von 1 ml 5%iger $ZnCl_2$-Lösung fällt man mit Schwefelwasserstoff, filtriert, wäscht mit 1%iger Natriumsulfidlösung, löst den Niederschlag in 2—5 ml Salzsäure unter Zusatz von einigen Tropfen Wasserstoffperoxyd und verkocht den H_2O_2-Überschuß. Man versetzt dann mit 1 ml 5%iger $FeCl_3$-Lösung, 5 ml konz. Salzsäure und 5 ml 20%iger KSCN-Lösung, verdünnt auf 60—80 ml und extrahiert zweimal mit je 20 ml Äther. Die wäßrige Schicht, die noch von Eisenrhodanid rot gefärbt sein muß, wird mit 50%iger $SnCl_2$-Lösung bis zur Entfärbung und mit einigen Tropfen davon im Überschuß versetzt. Man gibt noch je 1—3 ml konz. Salzsäure und Rhodanidlösung zu, extrahiert 2mal mit je 10 ml Äther, füllt die ätherische Phase

auf 25 ml auf und mißt bei 430 mμ. In den 25 ml Äther sind 0,005—0,15 mg Re, also bezogen auf die Einwaage von 1—2 g bis zu 10^{-4}% Re bestimmbar. — Ähnlich kann Re in *Silicaten, Eisenerzen* und dgl. erfaßt werden.

[1] Chem. Listy **51**, 1295—1299 (1957) [Tschechisch]; Collect. czechoslov. chem. Commun. **23**, 91—96 1958) [Deutsch]. Geolog. Zentral-Inst. Prag.

A. Kurtenacker

Eisen. *Über die Reaktion zwischen Eisen(III)-äthylendiamintetraacetat und Wasserstoffperoxyd* sowie deren Anwendung zur photometrischen *Bestimmung von Eisen* berichten A. Ringbom, S. Sitonen und B. Saxén[1]. Eisen(III)-ÄDTA reagiert mit Wasserstoffperoxyd in ammoniakalischer Lösung unter Bildung einer intensiv rotvioletten Farbverbindung Fe-ÄDTA-H_2O_2 mit dem Absorptionsmaximum bei etwa 520 mμ. Bei 450 mμ ist die Absorption des Eisenkomplexes 10000mal größer als die des Kupferkomplexes. Die Farbintensität ist abhängig vom p_H-Wert der Lösung und dem Überschuß an Wasserstoffperoxyd. Die möglichen Formeln der farbigen Komplexverbindung werden diskutiert, ihre Stabilitätskonstante wird bestimmt. Die colorimetrische Eisenbestimmung eignet sich besonders für die Analyse von Substanzen mit hohem Kupfergehalt (z. B. Bronzen). — *Ausführung.* Man löst die Probe in einem Gemisch aus etwa 10 ml Salpetersäure (1:1) und 1—2 g Weinsäure, gibt zu der Lösung eine den in der Probe enthaltenden Schwermetallen mindestens äquivalente Menge ÄDTA (Dinatriumsalz), neutralisiert mit Ammoniak, fügt 2 ml 30%ige H_2O_2-Lösung hinzu, bringt mit konz. Ammoniak auf p_H 10,5—11, füllt im 25 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke auf und bestimmt die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung bei 450 mμ. Vergleichslösung ist Wasser (falls größere Mengen gefärbter Ionen zugegen sind, wird gegen eine Blindlösung, die in der beschriebenen Weise aber ohne Zugabe von Wasserstoffperoxyd hergestellt wird, verglichen). Eine Blindwertbestimmung wird durchgeführt. Anhand einer Eichkurve wird ausgewertet. Die Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **16**, 541—545 (1957). Åbo Akademi, Åbo (Finnl.).

K. Machner

Die Bestimmung von Eisen und Wolfram nebeneinander führt F. H. Larumbe[1] ohne vorherige Trennung durch. Er mißt die relative Absorption der durch Kaliumcyanoferrat(II) in salzsaurer Lösung hervorgerufenen Färbung bei 337 (W) und 715 mμ (Fe). Mit einem System von Gleichungen können die wahren Konzentrationen beider Elemente errechnet werden. Zur Farbentwicklung fügt man 4 Tropfen 10%ige Kaliumcyanoferrat(II)-lösung und 1 Tropfen Salzsäure (D 1,18) zur Untersuchungslösung und mißt sofort. Es können so 500—900 μg W mit ± 1,0% Fehler und 10—40 μg Fe mit ± 1,1% Fehler bestimmt werden. — Zur Wolframbestimmung in wolframarmen Mineralien bringt man die Probe in üblicher Weise in Lösung, fällt mit Cinchoninchlorhydrat und filtriert. Im Filtrat können Mo, Rh, Os, Ru usw. bestimmt werden. Man extrahiert dann den Wolframthiocyanatkomplex durch Zugabe von $SnCl_2$, gesättigter NH_4SCN-Lösung, Salzsäure und wiederholtes Ausschütteln mit Äthylacetat. Dabei gehen 2 mg Fe/100 ml in die organische Phase. Nach Zugabe von 1,5 ml Wasser verdampft man das Äthylacetat und führt in der Lösung die photometrische Bestimmung aus.

[1] An. Asoc. quím. argent. **45**, 52—58 (1957). Irmgard Pfitzer

Zur Abtrennung des „carrier"-freien Rutheniums von anderen Spaltprodukten empfiehlt T. Kambara[1] die Destillation aus schwefelsaurer Lösung unter Verwendung von Cer(IV)-sulfat als Oxydationsmittel. Die Ausbeute ist zwar etwas

niedriger als bei der Permanganat- oder Dichromatmethode (sie beträgt im Durchschnitt 71%); es wird jedoch eine gute Trennung erzielt. Das Charakteristische dieser 3 unterschiedlichen Methoden wird ausführlich diskutiert.

[1] Jap. Analyst **6**, 278—280 (1957) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Shizuoka (Japan). K. Machner

Palladium. Nach N. K. Pšenicyn und G. A. Nekrasova[1] können große Mengen Palladium von kleinen Beimengungen Kupfer und Nickel durch Fällung mit β-Furfuraldoxim aus salzsaurer Lösung getrennt werden. Im Filtrat des Palladiumniederschlages können Ni und Cu mit Hilfe von Salicylaldoxim bestimmt werden. — *Ausführung.* Die zu analysierende Lösung, die Pd, Cu und Ni ungefähr im Verhältnis 20:2:1 enthält, wird mit Wasser auf etwa 100 ml verdünnt und mit Salzsäure bis zu einem Gehalt von 2 Gew.-% HCl angesäuert. Man fällt das Pd unter ständigem Umrühren mit 10%iger alkoholischer β-Furfuraldoximlösung, filtriert (Glasfiltertiegel Nr. 4), wäscht mit je 50 ml 1%iger Salzsäure und Wasser nach, trocknet bei 110°C und wägt als Pd, $[Pd(C_5H_5O_2N)_2Cl_2]$. (Umrechnungsfaktor auf Pd = 0,2669.) Die gesammelten Filtrate werden eingedampft, die organische Substanz wird mit einem Gemisch von konz. Schwefel- und konz. Salpetersäure zersetzt. Man verdampft zur Trockne, löst den Rückstand der Sulfate in 10 bis 20 ml Wasser, setzt 0,2 g Na-Acetat und 2 ml Eisessig hinzu und fällt das Cu mit 1%iger, wäßrig-alkoholischer Salicylaldoximlösung. Der gelbliche Niederschlag des Cu-Aldoximats wird filtriert, mit etwa 20 ml kaltem Wasser nachgewaschen, bei 100°C getrocknet und als $[Cu(C_7H_6O_2N)_2]$ gewogen (Faktor auf Cu = 0,1895). Filtrat und Waschwässer (nach der Cu-Abscheidung) werden mit verd. Ammoniak neutralisiert, der grüne Ni-Niederschlag wird wie der Cu-Niederschlag weiter behandelt und mit dem Faktor 0,1774 auf Ni berechnet. Nach den mitgeteilten Beleganalysen ergeben sich bei der Bestimmung von 0,03 bis 0,06 g Pd Fehler von etwa 0,0001 g, für Cu und Ni sind die Abweichungen etwas größer. — Das β-Furfuraldoxim wird aus salzsaurem Hydroxylamin (in wenig warmem Wasser gelöst) und Furfurol synthetisiert und aus siedendem 10%igem Alkohol (mit etwas Tierkohle) über Nacht umkristallisiert (Ausbeute 50—60%).

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 205—207 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Akad. Wiss. UdSSR, Moskau. A. v. Wilpert

Über die amperometrische Titration des Palladiums mit einigen organischen Reagentien an der rotierenden Platinelektrode stellten M. V. Bardin und Ju. S. Ljalikov[1] Versuche an. 10 ml Palladiumchloridlösung wurden bis zur Marke mit 0,1 n $NaNO_3$-Lösung (Grundlösung) aufgefüllt. Der Sauerstoff wurde durch einen Stickstoffstrom vertrieben, und aus der Mikrobürette wurde bei einer angelegten elektromotorischen Kraft von 0,9—1,0 V titriert, wobei die Stromstärke 45 sec nach dem Zusatz registriert wurde. Anode war die rotierende Platindrahtelektrode, Kathode ein Platinblech. Der langsam hindurchgeleitete Stickstoff störte die Galvanometerausschläge beim intensiven Rühren (800 Umdrehungen/min) nicht. — Bei Verwendung von wäßriger 0,01 m *α-Furyldioximlösung* als Maßflüssigkeit wurden gute Ergebnisse erhalten. α-Furyldioxim wird an der festen Pt-Elektrode nicht reduziert. Man kann damit Pd in 10^{-4} bis 10^{-2} m Lösungen mit einer Genauigkeit von etwa 2% bestimmen. α-Furyldioxim ist leicht löslich in Wasser, Pt wird durch das Reagens im Gegensatz zu Pd in der Kälte (aus saurer und neutraler Lösung) nicht ausgefällt. Der Palladiumniederschlag enthält auf 1 Mol Pd 2 Mole Furyldioxim. — Weitere Versuche ergaben, daß Pd auch mit *Dimethylglyoxim* in alkoholischer (besser in wäßriger) Lösung, ferner mit wäßrigen Lösungen von *Na-Dimethylglyoxim*, *β-Furfuraldoxim* und *o-Hydroxychinolin*

titriert werden kann, während die Titration des Pd mit α-*Nitroso-β-naphthol* an rotierender fester Elektrode (im Gegensatz zur Tropfelektrode) keine befriedigenden Resultate liefert.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 390—394 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Kišinev. A. v. Wilpert

Die Trennung des Rhodiums von Platin, Palladium und Iridium durch Ionenaustausch[1] ist nach den Erfahrungen von W. M. MacNevin und E. S. McKay[2] deswegen oft unvollständig, weil sich leicht ein Gleichgewicht einstellt zwischen einer gelben kationischen Form des dreiwertigen Metalls und einem rosa gefärbten anionischen Chlorokomplex mit vierwertigem Rhodium. Daher sind frühere Bemühungen[3] um eine vollständige Abtrennung des Rhodiums nicht erfolgreich gewesen. Es muß vor der Austauscherbehandlung alles Rhodium durch Reduktion mit Hydrochinon in die dreiwertige Stufe verwandelt werden. Da hierbei aber auch Iridium reduziert wird, muß dieses anschließend durch Chlor oxydiert werden. Ein Zusatz von ÄDTA dient schließlich dazu, Palladium mit Sicherheit komplex in anionischer Form zu erhalten. — *Vorschrift.* Zu der Lösung der 4 Metalle (in ihren üblichen Oxydationsstufen) mit 7—14 mg Rh wird so lange 1%ige Hydrochinonlösung zugesetzt, bis keine Farbänderung mehr wahrnehmbar ist. Nach Zusatz von 5 ml 1%iger ÄDTA-Lösung wird die Lösung zum Sieden erhitzt und mit starker Natronlauge alkalisch gemacht. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur stellt man mit 3 n Salzsäure auf den p_H-Wert 2,8 ein. Nun wird 10 min lang Chlor durch die Lösung geleitet und die Lösung auf die Austauschersäule (500×14 mm) mit 20 g Dowex 50-X8 (20—50 mesh) in H-Form gegeben. Die Säule ist von einem Heizmantel umgeben, mit dem eine Temperatur von 60° C eingestellt wird. Eine dünne Schicht von feinem Seesand auf der Oberfläche des Austauschers verhindert das Ablaufen der Lösung. Durch Waschen des Austauschers mit 50 ml 10%igem Chlorwasser werden Platin, Palladium und Iridium ausgewaschen. Das Rhodium wird durch 3 n Salzsäure eluiert. Es ist spektroskopisch frei von Platin, Palladium und Iridium. Es wird jedoch nicht ganz vollständig wiedergefunden; eine kleine Menge Rhodium verunreinigt die abgetrennten Metalle.

[1] Vgl. Berg, E. W., und W. L. Senn: Analyt. Chemistry **27**, 1255 (1955); vgl. diese Z. **150**, 380 (1956); Cluett, M. L., S. S. Berman und W. A. E. McBryde: Analyst **80**, 204 (1955); vgl. diese Z. **150**, 380 (1956). — [2] Analyt. Chemistry **29**, 1220—1223 (1957). Univ. Columbus, Ohio (USA). — [3] MacNevin, W. M., und W. B. Crummett: Analyt. Chemistry **25**, 1628 (1953); vgl. diese Z. **150**, 379 (1956). R. Klement

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Zu seiner Mitteilung über einfache papierchromatographische Verfahren für die Lebensmittelkontrolle[1] gibt J. Peltzer[2] einen Ergänzungsbericht. Er verwendet jetzt an Stelle der quadratischen Papiere Streifen von 2,5 cm Breite und 15 cm Länge für 14 cm-Rundschalen. Im Mittelpunkt trägt man in zwei Kreisen von 0,8 cm Durchmesser die Probe- und Vergleichslösung auf. Durch das Fließen auf schmaler Strecke ist ein quantitativer Vergleich mit dem Standard leichter möglich. Beim *Polyphosphatnachweis in Wurstwaren* zeigen die einzelnen Polyphosphate charakteristische Fließbilder. Zu diesem Nachweis wird mitgeteilt, daß das Trichloressigsäureserum nicht längere Zeit aufbewahrt werden kann. Verf. fordert, daß jeder chromatographisch erwiesene Zusatz von Polyphosphat beanstandet werden sollte. Zum *Nachweis von weiteren Zusätzen z. B. Milchpulver,*

Frischei) in Wurstwaren werden Nachweise für Ca, Citronensäure, Casein und Ascorbinsäure besprochen.

[1] Peltzer, J.: Mitt.-Blatt GDCh-Fachgr. Lebensmittelchemie u. gerichtl. Chemie **11**, 31 (1957); vgl. diese Z. **158**, 445 (1957). — [2] Mitt.-Blatt GDCh-Fachgr. Lebensmittelchemie u. gerichtl. Chemie **11**, 109—112 (1957), Chem. Untersuch.-Amt, Landkreis Grevenbroich, Neuss a. Rh. Margot Zimmermann

Über Feuchtigkeitsbestimmungen durch das Infrarotverfahren in der Lebensmittelanalytik berichtet F. Schierbaum[1]. Gegenüber der Trockenschrankmethode weist das Infrarotverfahren den Vorteil auf, daß eine gleichmäßige Aufheizung des zu trocknenden Gutes erfolgt, weil die Strahlung eine gewisse Eindringtiefe hat. Es werden Hellstrahler von 250—500 Watt verwendet. Die Schalen mit dem Gut werden senkrecht unter die Lampe gestellt in einem Abstand von 3—17 cm je nach Art des Gutes. Die Schichtdicke soll dabei 1—1,5 cm betragen. Aluminiumschalen bewähren sich besser als Glasschalen, weil bei ihnen eine zusätzliche Aufheizung erfolgt. Glasschalen sind für Infrarotstrahlen weitgehend durchlässig. Durch Vermischen mit Sand läßt sich der Trocknungseffekt noch verstärken, so daß sehr niedrige Trocknungszeiten, in manchen Fällen von wenigen Minuten, erreicht werden. In mehreren Tabellen werden für verschiedene Lebensmittelgruppen *(Fleisch- und Fischprodukte, Eiweißstoffe, Erzeugnisse der Milch- und Fettwirtschaft, der Stärkeindustrie und der Süßwarenwirtschaft)* die Einwaagen, die erforderliche Bestrahlungsdauer und der Abstand von dem Strahler angegeben. Die Verfahren sind insbesondere als Schnellmethoden geeignet; sie erreichen die Genauigkeit der Trockenschrankmethode.

[1] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **53**, 173—178 (1957). Inst. Ernähr.-Forsch., Potsdam-Rehbrücke. L. Acker

Beurteilung der Süßmoste bei der amtlichen Lebensmittelkontrolle. J. Koch[1] erklärt gemäß den Qualitätsnormen und Deklarationsvorschriften des Zentralverbandes der Süßmost- und Obstgetränke-Industrie die Begriffe „Süßmost", „Marken-Süßmost", „Süßmost mit Dicksaft" usf. Es wird dargelegt, wie schwierig die Beurteilung eines Süßmostes mit Hilfe der chemischen Untersuchung ist. Zum Beispiel kann ein Zusatz oder eine Auflösung von Dicksaft zu Kernobstsüßmosten, falls die vorgeschriebene Deklaration fehlt, nicht mit chemischen Mitteln erkannt werden, da keine Methode zur Unterscheidung des zugesetzten Wassers vom Fruchtwasser bekannt ist. Der Verf. empfiehlt daher neben der organoleptischen Prüfung nach dem DLG-Punktbewertungsschema die Aufstellung von Moststatistiken zur Beurteilung von naturreinen Erzeugnissen. Es wird als Beispiel eine Apfelstatistik 1956 angeführt, in der die Untersuchungsergebnisse für die verschiedensten naturreinen Apfelsäfte aus 5 Bundesländern in bezug auf *spez. Gew., Alkohol, Extrakt, zuckerfreier Extrakt, Zucker, Asche, Aschenalkalität, Gesamtsäure, flüchtige Säure und Milchsäure* zusammengestellt worden sind. Für verschiedene Süßmoste werden chemische Kennzahlen, errechnet aus reichem Zahlenmaterial, angegeben. Diese Kennzahlen sollen zur Beurteilung von deutschen Süßmosten herangezogen werden. So ergibt sich z. B. aus einem *zuckerfreien Extrakt* unter 14 g/l bei *Apfelsaft* ein unerlaubter Wasserzusatz. Bei Süßmost aus *schwarzen Johannisbeeren* dagegen wird ein *Ascorbinsäuregehalt* von mindestens 25 mg-% gefordert. Allerdings weist der Verf. verschiedentlich darauf hin, daß die Obstreife von den unterschiedlichsten Faktoren beeinflußt werden kann, was unter Umständen große Abweichungen von den Normalwerten zur Folge haben könnte.

[1] Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **53**, 178—184 (1957). Lehr- u. Forsch.-Anst. Wein-, Obst- u. Gartenbau, Geisenheim/Rhg. Hanna Ritzel

Für die Bestimmung von Methylalkohol in äthanolhaltigen Fruchtsäften oder aus diesen hergestellten Zubereitungen schlägt G. Le Moan[1] folgendes Verfahren vor: Man mischt 60 ml des Analysenmaterials mit 60 ml dest. Wasser und 2 ml 10%iger Sodalösung, destilliert 60 ml ab und unterwirft das Destillat einer zweiten Destillation, bei der unter sorgfältiger Kühlung 25 ml gewonnen werden. Dann ermittelt man dessen Äthanolgehalt und verdünnt erforderlichenfalls durch Zusatz von Wasser auf einen Gehalt von etwa 2,5% Alkohol. Nun pipettiert man 1 ml der Prüflösung in ein 10 min lang auf 35°C angewärmtes Reagensglas, fügt 0,6 ml n Phosphorsäure und nach Umschwenken 0,8 ml 3%ige wäßrige Kaliumpermanganatlösung zu, mischt wieder durch Umschwenken und läßt 20 min lang stehen. Nach erfolgter Oxydation fügt man 0,5 ml 10%iger Oxalsäurelösung zu, mischt und versetzt nach 10 min mit 0,3 ml 20%iger Schwefelsäure. Nach erneutem Umschwenken muß der Inhalt des Glases nach 5 min farblos sein. Nun setzt man 1 ml Schiffs Reagens (siehe unten) zu, mischt wieder und vergleicht nach 90 min langem Stehen mit Standardansätzen bekannten Methanolgehaltes. — Schiffs *Reagens*: Man löst 0,50 g Diamantfuchsin in 30 ml siedendem Wasser, fügt nach dem Erkalten eine Lösung von 5 g reinem, wasserfreiem Natriumsulfit in etwa 50 ml Wasser zu, versetzt die Mischung mit 50 ml n Salzsäure und füllt mit dest. Wasser auf 500 ml auf. Das Reagens ist nach 2 bis 3tägigem Stehen im Dunkeln gebrauchsfähig und muß gut verschlossen unter Lichtabschluß aufbewahrt werden.

[1] Ann. pharmac. franç. **14**, 470—475 (1956). Fac. Pharmac., Paris. K. Söllner

Zur polarographischen Bestimmung von Schwermetallkationen in Wein verwenden J. Bonastre und R. Pointeau[1] folgende *Arbeitsweise*: 10—20 ml Wein werden zur Trockne eingedampft, der Rückstand wird bei 500°C verascht, bis die Asche (25—50 mg) weiß ist. Sie wird mit 1—2 ml konz. Salzsäure abgeraucht, die Chloride werden in wenigen Millilitern Wasser heiß gelöst. Eisen wird durch Zugabe einer Mischung von 5 ml 1 n Ammoniumcitratlösung und 10 ml Wasser, die mit Ammoniak auf den p_H-Wert 9,5 eingestellt ist, maskiert, *Cu*, *Pb* und *Zn* werden mit 10 ml einer frisch bereiteten Dithizonlösung in Chloroform (100 mg/l) extrahiert. Aus dem Extrakt werden *Pb* und *Zn* mit 10 ml 0,5 n Salzsäure wieder entzogen, die wäßrige Phase wird eingedampft, mit 5 ml Grundlösung (0,1 m Ammoniumacetat, 0,03 m Ammoniumrhodanid, mit Eisessig auf p_H 4,6 eingestellt) vermischt und polarographiert. Die Chloroformphase mit *Cu* wird in einer Quarzschale calciniert, es wird mit etwas Wasser abgedampft und schließlich zur Polarographie in 5 ml frischer Grundlösung aus 0,1 n Natriumäthylendiamintetraacetatlösung und 0,1 n Natronlauge im Verhältnis 3 : 2 (p_H 8) aufgenommen. Zur Bestimmung von *Mangan* wird die wäßrige Lösung der in die Chloride übergeführten Asche eingedampft und zur Polarographie in 5 ml einer Lösung aufgenommen, die 0,3 m an Kaliumcyanid, 0,1 m an Citronensäure, 5 m an

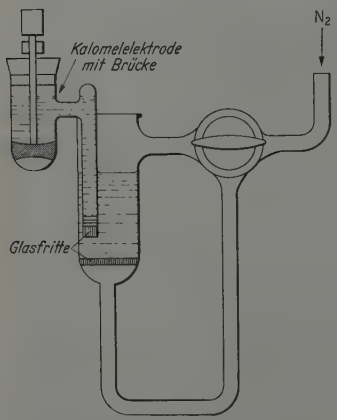


Abb. 1. Mikro-Polarographierzelle nach Bonastre und Pointeau

Ammoniak ist und 5 Tropfen 0,05% iger Gelatinelösung im Liter enthält (p_H 11,5).— Die Polarogramme werden allgemein nach Durchlüften mit Stickstoff (10 min) und in Stickstoffatmosphäre aufgenommen, bei sehr geringen Gehalten mit Gegenstromkompensation. Die Halbstufenpotentiale liegen in den angegebenen Grundlösungen bei —0,46 V für Pb, —1,05 V für Zn, —0,40 V für Cu und bei —1,36 V für Mn, gemessen gegen die gesättigte Kalomelelektrode. Die Mündung der Tropfelektrode und der Boden der Meßzelle sollen mindestens 7—8 mm Abstand haben. Für kleinste Mengen in 2 ml Grundlösung wird die Verwendung der Mikrozelle in Abb. 1 vorgeschlagen.

[1] Chim. analytique **39**, 193—196 (1957). Station Oenologique et Agronom. und Faculté des Sciences, Bordeaux (Frankreich). K. Cruse

Zur quantitativen Bestimmung kleiner Mengen Methylalkohol in Äthylalkohol und Branntweinen haben G. Rankoff, A. Popoff und A. Jovtscheff[1] die von G. Denigès[2] angegebene colorimetrische Methode überprüft und den Einfluß des Äthanols, die Haltbarkeit des Schiffschen Reagenses sowie den Einfluß der Temperatur auf die Farbreaktion eingehend untersucht. Unter Berücksichtigung der gewonnenen Ergebnisse wird eine neue Arbeitsvorschrift empfohlen. — *Ausführung.* Die Probelösung wird durch Verdünnen mit Wasser auf einen Alkoholgehalt von genau 10 Vol-% eingestellt. 5 ml dieser verdünnten Lösung werden in einem Reagensglas mit 0,25 ml (5—6 Tr.) Phosphorsäure (D 1,70) und 2 ml 3% iger $KMnO_4$-Lösung versetzt. Man mischt gut durch, läßt das Reaktionsgemisch 15 min stehen, gibt anschließend 1 ml 10% ige (gesättigte) Oxalsäurelösung und, nachdem die Flüssigkeit durchsichtig braun geworden ist, 5 ml Schwefelsäure (1 + 3) hinzu. Die erhaltene, wasserklare Lösung wird mit 5 ml Schiffschem Reagens versetzt. [Man löst 0,5 g Fuchsin in 200—300 ml heißem Wasser, kühlt auf Raumtemperatur ab, gibt 12,5 g $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ (gelöst in 100 ml Wasser) und 10 ml Salzsäure (D 1,19) hinzu und verdünnt mit Wasser auf 500 ml]. Man stellt das Reaktionsgemisch 3 Std in ein Wasserbad von 30 ± 1°C und bestimmt anschließend die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung unter Verwendung von Grünfilter. An Hand einer Eichkurve, die wegen der Unbeständigkeit des Schiffschen Reagenses für jede Untersuchungsreihe neu aufgestellt werden muß, wird ausgewertet. Zum Aufstellen der Eichkurve wird eine Reihe von Standardlösungen angesetzt, die 0,1, 0,25, 0,50, 0,75, 1,0, 1,5 und 2,0 ml Methylalkohol/l aldehydfreiem 10 Vol-% igem Äthanol enthalten. Die Kurve folgt annähernd dem Beerschen Gesetz. Nach den mitgeteilten Analysenzahlen beträgt der mittlere Fehler der Methode ± 1—2%.

[1] Nahrung **1**, 96—102 (1957). Bulgarische Akad. Wiss., Sofia (Bulgarien). — [2] C. R. Acad. Sci. **150**, 832 (1910); vgl. diese Z. **50**, 645 (1911); vgl. auch diese Z. **71**, 254 (1927). K. Machner

Natürliche Fettsäuren (hauptsächlich *Laurin-*, *Palmitin-*, *Stearin-*, *Öl-*, *Linol-* und *Linolensäure*) trennt M. Jáky[1] papierchromatographisch nach dem Verfahren von H. P. Kaufmann und W. H. Nitsch[2] mit Essigsäure-Wassermischungen (67—77% Essigsäure) als mobiler und höheren Kohlenwasserstoffen (Petroleumfraktionen von 190—220°C Siedebereich) als stationärer Phase. Wegen der Ähnlichkeit der R_f-Werte sind allerdings die Palmitinsäure (0,134) und die Ölsäure (0,189) praktisch kaum voneinander getrennt zu erhalten. Als Papiere eignen sich die Sorten Nr. 2043b und 62 von Schl. & Sch. Das Fettsäuregemisch (etwa 0,1 mg) trägt man in Benzollösung auf den Startpunkt auf. Nach dem auf- oder absteigenden Verfahren beträgt die Laufzeit 24—60 Std bei 20°C. Die Färbung der Chromatogramme erfolgt mit Kupferacetat und Cyanoferrat(II)[2] oder auch mit Rhodamin B

und Kaliumpermanganat. Es wurden folgende Öle untersucht: *Kokos-*, *Sonnenblumen-*, *Weizenkeim-*, *Reiskeim-*, *Lein-*, *Baumwollsaat-*, *Raps-*, *Erdnuß-*, *Oliven-*, *Kürbis-* und *Maiskeimöl*, sowie auch *Menschenfett*. Die R_f-Werte der Fettsäuren in diesen Ölen sind u. a. von den Begleitstoffen abhängig und daher je nach Art des Öls verschieden und für die betreffenden Öle charakteristisch. Beimengungen fremder Öle kann man durch die Verschiebung der Flecken und die Unterschiede in der Fleckengröße nachweisen. Dies wurde an *Sonnenblumenöl* mit Zusätzen verschiedener anderer Öle untersucht. Zur quantitativen Auswertung eignet sich das Planimetrieren der Flecken, das mit gutem Erfolg bei der *Bestimmung von Öl- und Linolsäure in Sonnenblumenöl* erprobt wurde.

[1] Fette u. Seifen **58**, 721—724 (1956). Forschungsinst. pflanzl. Öle u. chem. Haushaltungsartikel, Budapest (Ungarn). — [2] Fette u. Seifen **56**, 154 (1954); vgl. diese Z. **146**, 115 (1955). F. Neumann

Über die Methoden der Butterkontrolle unter Berücksichtigung der dänischen Verhältnisse berichtet M. Sode-Mogensen[1]. Der *Wassergehalt* wird durch Trocknen bis zur Gewichtskonstanz in einem Wassermantelofen ermittelt. Der *Salzgehalt* (NaCl) wird als Chlorid argentometrisch mit K_2CrO_4 als Indicator bestimmt. Für die Bestimmung des *Fettgehaltes* kommt entweder die Roese-Gottlieb-Methode in Betracht oder das indirekte Verfahren der Subtraktion von Wasser und fettfreier Masse von 100. *Fettfreie Trockenmasse* ist der nach Petrolätherbehandlung der Butterschmelze verbleibende Rückstand. Zur Feststellung der *Feuchtigkeitsverteilung* verfährt man so, daß man ein kleines Faltenfilter (5×5 cm), das mit basischem gelbem Bromphenolblau präpariert wurde, auf die frische Schnittfläche der Butter preßt. Auf dem Papier ist dann die Verteilung des Wassers in Form von blauen Flecken zu erkennen, die mit Hilfe eines Standardbogens bewertet werden. Der *Katalasewert* — ein Maß für die Menge qualitätsfeindlicher Keime — ist die Sauerstoffmenge in Milliliter, die von 30 g Butter, gelöst in 15 ml CCl_4, in 24 Std bei Zimmertemperatur aus 3% igem Wasserstoffperoxyd abgetrennt wird. Der *Schimmelwert* zur Beurteilung der Neigung zum Schimmeln wird so ermittelt, daß man in die Butter ein steriles Reagensglas mit verengtem Hals so einführt, daß im Reagensglas ein freistehender Zylinder aus Butter entsteht. Der Schimmelwert ist dann die Anzahl der nach zweitägiger Bebrütung bei Zimmertemperatur sich bildenden Kolonien. Die Bestimmung des *Keimgehaltes* wird mit zuckerfreiem Peptonagar vom p_H-Wert 7 und Würzeagar von p_H 5,2 durchgeführt. Auf dem ersten Nährboden gedeihen vornehmlich Bakterien und Hefepilze, auf dem zweiten vor allem Schimmelpilze. Als Maß für die *Butterfestigkeit* dient das Gewicht in Kilogramm, das erforderlich ist, um in 30 sec einen 4 cm^2 großen Rundstempel 10 mm tief in die Butter einzudrücken. Für die Kontrolle der Unverfälschtheit scheint der Polenske-Wert, der den Gehalt an Capryl- und Caprinsäure ausdrückt, wegen seiner erheblichen Schwankungen ungeeignet. Für die Beurteilung der Genußtauglichkeit werden die *Säuregradbestimmung* und die *Peroxydtitration* herangezogen (Peroxydwert = Anzahl ml 0,002 n Jodlösung, die durch Peroxyde aus 1 g Fett freigemacht wird. Der normale Wert ist 0,1; bei 0,2—0,3 beobachtet man bereits Geschmacksveränderungen). Im Hinblick auf katalytische Wirkungen bei der Oxydation kommt der *Eisen-* und *Kupferbestimmung* gelegentlich Bedeutung zu. Bei Kupfer wird ein Gehalt von 0,05 mg/kg als Höchstgrenze angesehen. — In einer Diskussionsbemerkung zu diesem Vortrag wird jedoch darauf hingewiesen, daß der Thiobarbitursäuretest empfindlicher ist als die Bestimmung der Peroxydzahl.

[1] Milchwissenschaft **12**, 263—271 (1957). Tierärztl. u. Landwirtschaftl. Hochsch., Kopenhagen (Dänemark). L. Acker

Über die Anwendung der UV-Spektrophotometrie zur Qualitätsprüfung der Nahrungsfette berichtet J. P. Wolff[1]. Bei der thermischen Behandlung von Ölen und Fetten können sich besonders in Gegenwart von Bleicherden konjugierte Triene bilden, die bei 270 mμ absorbieren. Jedoch ist dies nicht die einzige Möglichkeit ihrer Bildung, sie können auch bei der Alterung der Öle entstehen. Jungfernöle, d. h. nicht raffinierte Öle, dürfen nur die ersten Anteile der Autoxydation enthalten, die Hydroperoxyde, die bei 232 mμ absorbieren. Das Verhältnis *R* ihrer Extinktionen bei 232 und 270 mμ sollte also dasjenige der Hydroperoxyde sein, das bei etwa 200 liegt. Die Absorption bei 270 mμ wird um so stärker sein, je älter das Öl ist, bzw. je stärker es raffiniert ist. Für alle Erzeugnisse, die im frischen, unbehandelten Zustand verzehrt werden, ist die Messung bei 270 mμ, ergänzt durch die Messung bei 232 mμ, ein absoluter Qualitätstest. Für frische Olivenöle ist *R* größer als 10 und liegt im Durchschnitt bei 14, bei raffinierten Ölen liegt es bei 3. Für Schweineschmalz beträgt *R* über 18 und liegt im allgemeinen bei 30, während raffinierte Schmalze ein *R* von 7 oder 8 haben. In diesen Fällen erlaubt die Bestimmung von *R* Zusätze von 5 oder 10% an raffinierten Ölen zu erkennen. — Die als *Antioxydantien* verwendeten *Gallate* (Äthyl-, Propyl- und Gallate höherer Alkohole) zeigen ein Absorptionsmaximum bei 274 mμ. *Butyl-hydroxy-anisol* hat im Absorptionsmaximum von 290 mμ eine spezifische Extinktion von 205, die Extinktion von *Dibutyl-hydroxy-toluol* ist 94 bei 283 mμ. Aus den Extinktionen bei 242, 274 und 285 mμ kann man die Gehalte an diesen Antioxydantien nach im Original angegebenen Formeln berechnen. Bei der Untersuchung von Fetten müssen die Antioxydantien zunächst mit Wasser oder Alkohol aus den Proben extrahiert werden (Dibutylhydroxytoluol ist nicht extrahierbar, es wird im Unverseifbaren bestimmt).

[1] Ann. Falsificat. Fraudes **50**, 149—162 (1957). L. Acker

Die Methoden zur Phosphorsäurebestimmung im Getreide werden von W. Seibel[1] überprüft. Er vergleicht die gravimetrische Methode nach Lorenz (Ammoniumphosphormolybdat), das Photo-Rex-Verfahren[2] und die Vanadat-Molybdatmethode[3] miteinander. Die V.-M.-Methode ist mit einer Schwankungsbreite von + 1,33% bis —0,52% am genauesten. Das Photo-Rex- und das Lorenz-Verfahren zeigen Abweichungen von + 0,86% bis —2,64% bzw. —1,00% bis —5,24%. Die Störung durch Kieselsäure ist für das V.-M.-Verfahren am geringsten, für die Lorenz-Methode noch in zulässigen Grenzen, während beim Photo-Rex-Verfahren auch durch die Verbesserung nach P. Laske[4] keine vollkommene Ausschaltung des Fehlers erreicht wird.

[1] Getreide und Mehl **7**, 68—71 (1957), Bundesforsch.-Anst. Getreideverarbeitung, Detmold. — [2] Lederle, P.: Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde **38**, 73 (1947). — [3] Gericke, S., u. D. Kurmies: Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde **59**, 235 (1952); vgl. diese Z. **140**, 392 (1953). — [4] Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde **62**, 38 (1953); vgl. diese Z. **143**, 145 (1954). Margot Zimmermann

Die flammenphotometrische Bestimmung von Natrium, Kalium und Calcium in Milch und Käse beschreiben A. J. v. d. Have und H. Mulder[1]. Sie benutzen ein Kipp-Flammenphotometer mit Filtern für die Wellenlängen 595, 623 und 765 mμ für Na, K und Ca. Die Halbwertsbreiten der Filter betragen 10, 14 und 10 mμ. Als Brennergas dient ein Propan-Luftgemisch. Die Verff. beschäftigen sich mit der gegenseitigen Beeinflussung der Elemente sowie mit dem Einfluß von Phosphationen auf die Analyse. Um die Einflüsse zu berücksichtigen, wird mit Standardproben gearbeitet, die der Zusammensetzung der zu untersuchenden Proben entsprechen. — *Zur Na- und K-Bestimmung in Milch* wird die Milch 1 : 40 mit dest. Wasser verdünnt und dann analysiert. Die Eichkurven erstrecken sich von

6—20 mg/l für Na und von 30—48 mg/l für K. Die *Calciumanalyse* wird nach einem Additionsverfahren durchgeführt, nachdem das Protein mit 15%iger Trichloressigsäure entfernt und Phosphationen, die von einer bestimmten Konzentration an nur noch einen konstanten Einfluß auf die Calciumanalyse ausüben, zugegeben worden sind. — *Zur Natriumanalyse in Käse* wird 1 g Käse in 150 ml dest. Wasser gekocht, unter Umrühren werden die Natriumsalze herausgelöst, es wird auf 1 l aufgefüllt und filtriert; das Filtrat wird analysiert. *Zum Kaliumnachweis* werden in derselben Art 2,5 g Käse in 500 ml gelöst. Zur *Calciumanalyse* wird 1 g Käse in 15 ml 1n Essigsäure aufgekocht und unter Zusatz von 5 ml einer $(NH_4)_2HPO_4$-Lösung in 0,03n Essigsäure (1 mg P/ml) mit 0,03n Essigsäure auf 100 ml aufgefüllt und analysiert. Die Eichkurven für Käse sind aufgestellt von 4—10 mg Na/l, 1,8—3,0 mg K/500 ml und 6—10 mg Ca/100 ml. Die flammenphotometrisch gefundenen Werte werden mit naßchemisch ermittelten verglichen.

[1] Nederl. Melk- en Zuiveltijdschr. **11**, 128—143 (1957). Agricult. Univ. Wageningen (Niederlande). F. Rosendahl

Zur indirekten polarographischen Bestimmung des Ammoniaks und der flüchtigen aliphatischen Amine beschreiben R. Pleticha und V. Štefan[1] ein Verfahren, das auf der Fällung der Amine und des Ammoniaks mit Nessler-Reagens beruht. Der Niederschlag wird in Natriumthiosulfatlösung gelöst und das Quecksilber in dieser Lösung polarographisch bestimmt. — Beim Polarographieren von $Na_2S_2O_3$-Lösungen finden Verff., daß die beiden anodischen Stufen (+ 0,22 und — 0,12 V) nur in verdünnten Thiosulfatlösungen (Grundlösung 0,1n KNO_3) bestehen, ab 10^{-3} m Thiosulfatlösung verschwindet die positive und es tritt eine undeutliche negative Stufe bei —0,19 V auf; bei noch höherer Konzentration verbleibt nur die Stufe —0,12 V. — Die von Nessler-Reagens gefällten Niederschläge können auf einer bakteriologischen Fritte oder in einem Asbest-Gooch-Tiegel gesammelt und abfiltriert werden, jedoch darf das Nessler-Reagens nicht zu stark alkalisch sein. Die polarographische Bestimmung des Quecksilbers ergibt eine lineare Konzentrationsabhängigkeit. Die Eichkurve wird für Ammoniumsalze mit 0,05—0,60 ml einer $4{,}4 \cdot 10^{-3}$ m NH_4Cl-Lösung festgestellt, die Lösungen werden mit 3 ml Nessler-Reagens gefällt, auf der Fritte (G 5) mit 0,1n Natronlauge gewaschen und in 2,5 ml 25%iger Thiosulfatlösung gelöst. Davon werden 0,5 ml mit 4,5 ml dieser Thiosulfatlösung verdünnt und in N_2-Atmosphäre polarographiert. — *Bei der Bestimmung von NH_3 und Aminen in verdächtigem Fleisch* werden 0,5 g Fleisch (oder 0,5 ml Lake) mit Sand verrieben und bei 40—50°C im Vakuum 30—60 min getrocknet. Die in die Nessler-Lösung überdestillierten Amine werden wie oben bestimmt. Das Nessler-Reagens wird aus 6 g $HgCl_2$ (in 50 ml warmem Wasser gelöst), und 7,4 g KJ (in 50 ml Wasser) gewonnen. Man gießt die klare Lösung ab, dekantiert mit 3×20 ml kaltem Wasser, setzt 7,4 g KJ, etwas Wasser, 20 g NaOH (in wenig Wasser gelöst) hinzu und verdünnt auf 100 ml.

[1] Ž. anal. Chim. **12**, 252—258 (1957) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Forsch.-Inst. pflanzl. Produktion und Forsch.-Inst. Techn. Nährstoffe, Prag.

A. v. Wilpert

Für die spektrophotometrische Bestimmung von Kupferspuren in Kochsalz empfiehlt J. M. Rafols Rovira[1] ein spektrophotometrisches Verfahren mit Hilfe von Diäthyldithiocarbaminat. Das Kupfer führt bei eingesalzenen Fischen zu Verfärbungen oder zum Verderb. — *Ausführung.* Man fügt zu der Lösung von 12 g der NaCl-Probe in 50 ml Wasser 10 ml 20%iger Citronensäurelösung und 1 Tr. Phenolphthaleinlösung und neutralisiert mit konz. Ammoniak, von dem man 6—7 Tr.

Überschuß hinzufügt. Nun versetzt man mit 1 ml einer Lösung von 1 g Na-Diäthyldithiocarbaminat in 20 ml Ammoniak (24 Bé), 80 ml bidestilliertem Wasser und 20%iger Ammoniumcitratlösung und 6 ml Xylol. Man schüttelt etwa 2 min, läßt 10 min absitzen, trennt die Xylolschicht ab und photometriert bei 436 mμ. — Die Reagenslösung ist bei —5 bis +2° C 4—5 Tage haltbar.

[1] Inform. Quím. analít. **11**, 99—102 u. 112 (1957); Serv. Quím. Aprovechamientos S. A. Barcelona (Spanien). IRMGARD PFITZER

Einen papierchromatographischen Nachweis von Vanillin und Äthylvanillin geben J. DESHUSSES und P. DESBAUMES[1] an. Ihr Verfahren geht zurück auf die Methode von W. R. GAILEY[2] und nützt Verbesserungen verschiedener französischer Autoren aus. Alkoholische Vanilleextrakte können nach entsprechender Verdünnung mit Alkohol unmittelbar für die Papierchromatographie verwendet werden. Bei den verschiedenen *vanillinhaltigen Lebensmitteln* (z. B. *Vanillepulver, Vanillezucker, Pulver für Cremes, Eis u. ä., Joghurt, Schokoladen und Getränke*) ist eine Extraktion vorzunehmen, die für die in Frage kommenden Lebensmittel im einzelnen beschrieben wird. Im Prinzip geht man dabei so vor, daß man mit Alkohol auszieht (soweit es sich um trockene Lebensmittel handelt; sonst entfällt diese Maßnahme). Der alkoholische Extrakt wird etwas eingeengt, etwa vorhandene störende Stoffe fällt man mit basischem Bleiacetat, zentrifugiert, nimmt den Überschuß mit gesätt. NaH_2PO_4-Lösung weg, zentrifugiert erneut, säuert mit einigen Tropfen verd. Schwefelsäure an und schüttelt dann mit Äther aus. Man dampft die Ätherextrakte ein, nimmt den Rückstand mit Alkohol auf und verwendet diese Lösung zur Papierchromatographie (aufsteigend, Papier: Whatman Nr. 1). Man trägt die Lösung als Flecken von etwa 5 mm ⌀ auf und daneben zum Vergleich Lösungen von Vanillin, Äthylvanillin, p-Hydroxybenzaldehyd. Jeder Flecken soll nicht mehr als 20 μg Substanz enthalten. Man rollt das Papier zum Zylinder, stellt diesen in das Fließmittel (Isobutanol, gesättigt mit 2%igem Ammoniak) und läßt über Nacht aufsteigen. Nach Trocknen besprüht man mit 1%iger Hydrazinsulfatlösung in 1 n Salzsäure. Die Aldehyde bilden dabei gelbe Flecken, die unter dem UV-Licht verschiedenartig fluorescieren; sie können damit in Verbindung mit den R_f-Werten *(Vanillin 0,26, p-Hydroxybenzaldehyd 0,36, Äthylvanillin 0,41, Hydroxymethylfurfurol 0,77 und 2,3-Dimethoxybenzaldehyd, 0,83)* identifiziert werden.

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. [Bern] **48**, 49—58 (1957); Lab. canton. Genf (Schweiz). — [2] Chemist-Analyst **39**, 59 (1950). L. ACKER

Bei der Bestimmung von Vanillin durch UV-Absorption ist nach D. T. ENGLIS und L. A. WOLLERMANN[1] der p_H-Wert der photometrierten Lösung von Wichtigkeit. Bereits H. W. LEMON[2] fand, daß es bei der Bestimmung von Vanillin vorteilhaft ist, in alkalischer Lösung zu arbeiten und das Absorptionsmaximum bei 353 mμ zu benutzen. Die Verff. zeigten nun, daß dieses Absorptionsmaximum stark p_H-abhängig ist. Sie nahmen das Spektrum von in Wasser gelöstem Vanillin zwischen 200 und 400 mμ bei verschiedenen p_H-Werten auf. Bei p_H-Werten über 9,6 sowie unter 5,0 wurden extreme Kurven erreicht, die einerseits auf die Phenolatform des Vanillins, andererseits auf dessen freie Phenolform zurückzuführen sind. So ist beispielsweise bei 347 mμ in wäßriger Lösung (bei 353 mμ in alkoholischer Lösung[2]) im alkalischen Bereich ein starkes Absorptionsmaximum, dagegen im sauren Bereich keine Absorption zu beobachten. Bei p_H-Werten dazwischen ergeben sich isosbestische Punkte, die bei 238, 259 und 316 mμ liegen, bei denen also die Extinktion p_H-unabhängig ist. Diese Punkte sind bei Analysen aber schwer einstellbar. Bei

quantitativen Bestimmungen von Vanillin bei $\lambda = 347$ mμ ist daher in Ergänzung der Vorschrift von D. T. Englis und D. J. Hanahan[3] ein p_H-Wert über 9,6 einzuhalten.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1151—1153 (1957). Univ. Urbana, Ill. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **19**, 846 (1947). — [3] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **16**, 505 (1944).
G. Kainz

Chromatographie der durch das Nahrungsmittelgesetz zugelassenen Farbstoffe. O. A. Valenciano und A. Ibarra[1] untersuchen das papierchromatographische *Verhalten von Erythrosin* im Anschluß an entsprechende Versuche mit Rose bengale[2]. Für Erythrosin ist das Papier Whatman Nr. 1 etwas besser geeignet als das Papier Schl. & Sch. Nr. 595, da auf dem ersten Papier außer mit Methanol- und Äthanol-Wassergemischen auch mit Wassergemischen von n-Propanol und Isopropanol als Laufmittel gut meßbare R_f-Werte erhalten werden. Die Laufgeschwindigkeit in Propanol ist allerdings gering. Sie ist in Methanol am größten. In n-Butanol, Isobutanol und n-Pentanol sind keine meßbaren R_f-Werte zu erhalten. Die R_f-Werte für Erythrosin in Methanol-, Äthanol- und n-Propanol-Wassergemischen sind kleiner als die R_f-Werte für Rose bengale in den gleichen Lösungsmitteln. Gemische von Rose bengale und Erythrosin lassen sich, wie O. A. Valenciano und A. Ibarra[3] weiter mitteilen, auf Schl. & Sch.-Papier Nr. 595 nur in Methanol-Wassergemischen mit 60—65% Methanol trennen, aber auch diese Trennung ist unvollständig. Auf Whatman-Papier Nr. 1 ergeben sich hinreichende Trennungen in 60—65%igem Methanol, vollkommene Trennungen in 30—70%igem Äthanol. Die größten Unterschiede in den R_f-Werten liegen in 30—40%igem Äthanol vor. Die anderen Alkohole sind für Trennungen ungeeignet.

[1] Rev. Asoc. bioquím. argent. **20**, 292—299 (1955). Univ. La Plata (Argentinien). — [2] O. A. Valenciano und A. Ibarra: Rev. Asoc. bioquím. argent. **20**, 145 (1955); vgl. diese Z. **153**, 373 (1956). — [3] Rev. Asoc. bioquím. argent. **21**, 141—147 (1956).
Irmgard Pfitzer

Zur Bestimmung des Capsaicingehaltes von Paprika geben P. Spanyár, E. Kevei und M. Kiszel[1] eine neue Methode an, welche darauf beruht, daß Capsaicin mit Diazobenzolsulfonsäure in alkalischer Lösung einen weichselroten Farbstoff bildet und die Farbintensität der Lösung der Konzentration des Capsaicins proportional ist. Die Farbreaktion ist spezifisch und wird von anderen Bestandteilen des Paprikas nicht gestört. Zur Ausführung der Diazotierung der Sulfanilsäure mit Natriumnitrit erwies sich eine Säurekonzentration von höchstens 4% Essigsäure und zur Reproduktion der Farbe Anwendung von 0,35%iger Sulfanilsäure- und 0,35%iger Natriumnitritlösung nötig. Die Extraktion des Capsaicins geschieht mit Äther, diese Lösung muß bei 45—50° C vorsichtig verdampft werden, da bei höherer Temperatur Verluste auftreten. — *Ausführung.* 4 g Gewürzpaprika werden mit 3 ml 57%igem Alkohol befeuchtet und zweimal mit je 30 ml Äther je 10 min geschüttelt. Die rote ätherische Lösung wird filtriert und der Äther bei 45—50° C verdampft. Der Rückstand wird mit 57%igem Alkohol gewaschen und der Kolben wird mit Extraktionsbenzin nachgeprüft. Die vereinigten alkoholischen und benzinischen Lösungen enthalten das Capsaicin. Sie werden geschüttelt, dann mit 1—2 g NaCl versetzt. Nach der Schichttrennung filtriert man die untere capsaicinhaltige Schicht in eine Schale, wäscht die Benzinschicht noch einmal mit 10 ml 57%igem Alkohol und befreit die alkoholischen Lösungen nach Zugabe von 0,1 n Natronlauge am Wasserbad vom Alkohol. Die verbliebene wäßrige Lösung wird mit Äther geschüttelt, die ätherische Lösung durch wasserfreies Natriumsulfat filtriert, bei niedriger Temperatur beinahe ganz eingedampft und der Rückstand mit 1% Natriumchlorid enthaltendem 57%igem Alkohol aufgenommen. 1—7 ml dieser Lösung werden zu einem Gemisch von 0,5 ml 0,35%iger

Sulfanilsäure in 40%iger Essigsäure, 0,5 ml 0,35%iger wäßriger Natriumnitritlösung und NaCl-haltigem 57%igem Alkohol auf 7 ml zugefügt. Man schüttelt, setzt 4 ml 0,1 n Natronlauge und 8 ml 96%igen Alkohol zu und mißt die Extinktion bei 530 mμ. Die Genauigkeit beträgt $\pm$ 2,5—10% in Proben, die mindestens 5 mg Capsaicin/100 g Probe und höchstens 20% Feuchtigkeit enthalten. Vergleichsversuche mit der Ammoniumvanadat- und mit der Phosphormolybdänsäuremethode zeigen die Verläßlichkeit und überragende Genauigkeit der neuen Methode.

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **11**, 137—149 (1957). Forsch.-Inst. f. Konserven-, Fleisch- und Kälteindustrie, Budapest (Ungarn). J. Plank

Vitamine. *Eine Methode zur Nachprüfung der Gehalte an den Vitaminen A und D* in Vormischungen hat W. Frömel[1] angegeben. Bei Kenntnis des Molprozentanteils der beiden Vitamine lassen sich die Mengen der in der Vormischung enthaltenen Vitamine aus der Extinktion bei der Wellenlänge 333 mμ errechnen. — *Ausführung.* 5 g des Untersuchungsmaterials werden in einem 100 ml-Kolben mit 20 ml 10%iger alkoholischer Kalilauge unter Stickstoff und unter Rückfluß 15 min im siedenden Wasserbad verseift. Man versetzt noch heiß mit 50 ml Wasser, kühlt ab, überführt in einen Scheidetrichter und spült mit 50 ml Wasser nach. Das Unverseifbare wird durch dreimaliges Ausschütteln mit peroxydfreiem Äther (60 ml, 20 ml, 20 ml) entfernt. Die vereinigten Ätherextrakte werden durch vorsichtiges Schwenken mit 100 ml Wasser und zweimal durch vorsichtiges und dann energisches Schütteln mit je 100 ml Wasser gewaschen, dann mit 1—2 g Natriumsulfat getrocknet und sofort filtriert. Man wäscht das Filter mit Äther nach. Dieser Extrakt wird unter Einleiten von Stickstoff im Wasserbad von 40°C zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit einem bestimmten Volumen Chloroform aufgenommen. Man bestimmt sofort die Extinktion im Spektralphotometer gegen reines Chloroform bei 333 mμ. Ist x der Molprozentanteil von Vitamin D im Gemisch, und E die gemessene Extinktion, dann errechnen sich die Millimole Vitamin A im Liter zu $E\,(100 - x)/(4550 - 45{,}5 \cdot x)$.

[1] Landwirtsch. Forsch. **10**, 118—123 (1957). Hauptversuchsanst. f. Landwirtsch. Weihenstephan. L. Acker

Zur Bestimmung des wahren Gehaltes von Vitamin B_{12} empfehlen T. P. Vorchovceva und Je. I. Šurikova[1] eine Kombination des chromatographischen Verfahrens mit der Bioautographie. Die Chromatographie allein ergibt die Summe der Vitamine der B-Gruppe. — *Arbeitsweise.* Die zu prüfende Lösung wird in Mengen von genau 0,005 ml in fünf Parallelversuchen und zwei Verdünnungen auf zwei chromatographische Papiere (Nr. 2, 0,5 × 25 cm) genau 3 cm vom unteren Ende mit einer Mikropipette aufgetragen. Man taucht die Papierstreifen 0,5 cm tief in die Entwicklungslösung (100 ml sek.-Butanol, 100 ml dest. Wasser, 0,8 ml konz. Ammoniak, 0,5 ml 5%ige NaCN-Lösung). Die Aufhängekammer wird dicht verschlossen (Vaseline) und im Dunklen in einem Thermostaten bei 37°C 20—30 Std gehalten. Dann werden die Filterstreifen 1 Std getrocknet und auf ein Tablett aufgesetzt, das mit einer Agarmasse gefüllt ist; das Tablett wird anschließend 17 bis 20 Std bei 37°C im Thermostaten gehalten. Die Agarmasse besteht aus einem sterilen Nährmedium der Zusammensetzung: 2 g NH_4Cl, 3 g NaCl, 15 g Agar je Liter dest. Wasser (p_H 7,0). Diese Masse wird vor dem Gebrauch auf dem Wasserbad geschmolzen, auf 48—50°C abgekühlt und mit dem Prüforganismus E. coli 113—3 geimpft. Dieses E. coli kann sich nur im Beisein vom eigentlichen Vitamin B_{12} entwickeln; man züchtet es vorher auf Pepton-Salz-Agar (2 g Pepton, 5 g NaCl, 18 g Agar/Liter dest. Wasser, Züchtungsdauer 17—20 Std). Aus den gemessenen Durchmessern der Wachstumszonen kann der B_{12}-Gehalt durch Vergleich mit

Standardproben ermittelt werden. Die Berechnung ergibt für beide angewandte Konzentrationen der Proben (die Versuchskonzentration soll nicht über 0,2 μg/ml betragen) übereinstimmende Werte; die Bestimmungsfehler liegen bei $\pm$ 5—15%.

[1] Laborat. Delo **3**, 24—26 (1957) [Russisch]. Forsch.-Inst. f. Antibiotica, Moskau.
A. v. Wilpert

Die Bestimmung der Gesamttocopherole in Maisöl führt wegen störender, nur in diesem Öl auftretender Substanzen leicht zu fehlerhaften Ergebnissen. Die Natur dieser Stoffe ist nicht bekannt, ebensowenig eine geeignete Methode zu ihrer Entfernung. Eine von W. E. Parker und W. D. McFarlane[1] empfohlene Behandlung mit Schwefelsäure führt zu erheblicher Zerstörung von γ-Tocopherol, das im Maisöl zu 90% neben 10% α-Tocopherol vorkommt. K. J. Hivon und F. W. Quackenbush[2] haben nun eine Methode ausgearbeitet, welche die Beseitigung dieser störenden Stoffe erlaubt, ohne die vorhandenen Tocopherole merklich zu schädigen. — *Arbeitsweise.* Fein gemahlener Mais wird mit Äther durch 20stündiges Stehen im Dunkeln kalt extrahiert. Man filtriert, dampft auf dem Wasserbad zur Trockne und trocknet das Öl 1 Std im Vakuumtrockenschrank bei 50°C. Das Öl wird bei —20°C im Zentrifugenglas aufbewahrt. Am Tage der Untersuchung zentrifugiert man das Öl bei Raumtemperatur. Man löst eine bestimmte Menge in Hexan (Reinigung: Durchlauf durch eine Säule aus Kieselgel, dann waschen, trocknen und destillieren). Aliquote Teile der Hexanlösung werden in zwei Zentrifugengläsern mit Glasstöpseln mit 5%iger wäßriger Kalilauge versetzt. Dem einen Glase wird eine bekannte Menge an γ-Tocopherol in Hexan zugegeben, dem andern Glase die gleiche Menge Hexan. Die Endkonzentrationen von Öl und γ-Tocopherol sollen 1% bzw. 0,0025% sein, das Volumenverhältnis von Öllösung zu wäßriger Kalilauge 2:1. Die Zentrifugengläser werden 10 min umgeschüttelt, dann zentrifugiert, ein aliquoter Teil der organischen Phase wird in ein sauberes Zentrifugenglas mit Glasstöpsel übergeführt. Das Hexan wird im Wasserbad von 45°C unter Stickstoff abgedampft. Zu dem Rückstand wird eine dem ursprünglichen Volumen des aliquoten Teils gleiche Menge an Benzol und weiterhin Diatomeenerde (0,5 g auf 10 ml Benzol) gegeben, um die restlichen Pigmente zu entfernen. Danach wird 30 sec lang geschüttelt und zentrifugiert. Die Lösung wird dekantiert, aliquote Teile werden in braunen Flaschen unter Einleiten von Stickstoff und durch Einstellen in ein Wasserbad von 45°C eingedampft. Man nimmt den Rückstand in 1 ml Hexan auf und bestimmt dann Gesamttocopherol (als γ-Tocopherol) nach Emmerie und Engel. Dazu gibt man zu dieser Lösung 1 ml 0,01%ige alkoholische Lösung von Eisen(III)-chlorid und innerhalb von 30 sec 1 ml 0,25%ige alkoholische α,α'-Dipyridyllösung. Man mischt gut durch und fügt nach 30 sec 7 ml abs. Alkohol zu, mischt und überführt 2 min nach der Zugabe von α,α'-Dipyridyl in eine Küvette und mißt $2^1/_2$ min nach Zugabe der Reagentien in einem Spektrophotometer. Man entnimmt einer mit γ-Tocopherol aufgestellten Eichkurve den Tocopherolwert. Das Zentrifugenglas, dem γ-Tocopherol zugesetzt worden war, dient als innerer Standard für die Berechnung des in der Probe vorhandenen Gesamttocopherols.

[1] Can. J. Research B **18**, 405 (1940). — [2] J. Amer. Oil. Chemists' Soc. **34**, 310—314 (1957). Purdue Univ. Lafayette, Ind. L. Acker

Die Trennung von größeren Mengen Folsäure und ihren Derivaten durch Elektrophorese und Anion-Austauschchromatographie beschreiben E. Usdin und J. Porath[1]. Zur *Elektrophorese* benutzt man 2×150 cm-Säulen aus Munktell-Cellulosepulver und Natriumphosphatpufferlösung vom pH-Wert 6,1 und der Ionenstärke 0,033, in welcher die Probe von z. B. 2 ml einer Mischung von 2,8 mg Pteroylglutaminsäure (PGS), 1,6 mg Pteroyltriglutaminsäure (Teropterin, TER) und

0,3 mg N^{10}-Formyl-5,6,7,8-tetrahydropteroylglutaminsäure (Citrovorum Faktor, CF) 25 cm unterhalb des oberen Säulenendes eingebracht und mit 2000 V entsprechend 45 Milliamp. $12^3/_4$ Std elektrolysiert wird. Sämtliche Partner wandern zur Anode, werden deutlich getrennt und spektralphotometrisch quantitativ wiedergefunden. Auch ein Gemisch von 26,3 mg PGS, 0,77 mg TER und 0,6 mg CF wird quantitativ aufgetrennt. TER verläßt die Säule zuerst, PGS zuletzt. — Wird an einer 1×20 cm großen Säule aus Triäthylaminoäthylcellulose-Anionaustauschpulver mit Phosphatpufferlösung steigender Ionenstärke entwickelt (15 ml/Std), so verlassen PGS, TER und CF die Säule in umgekehrter Reihenfolge, aber ebenfalls ausgezeichnet getrennt. An Dowex-2 gelingt die Trennung nur bei Eluieren mit Salzsäure steigender Konzentration (0,5—2,0 n, Reihenfolge: CF, PGS, TER), bei deren Verwendung sich viele Folsäurederivate als unbeständig erweisen. Auch Pteroyldiglutaminsäure liefert an Triäthylaminoäthylcellulose ausgezeichnete, von PGS und TER getrennte Elutionsspitzen.

[1] Ark. Kemi (Stockholm) **11**, 41—46 (1957). Univ. Uppsala (Schweden). K. Cruse

4. Analyse von biologischem Material

Drei Methoden zur Aufarbeitung von tierischem Gewebe für die Bestimmung von Kalium und Natrium werden von M. S. Mounib und J. V. Evans[1] miteinander verglichen. Es wird Gewebe vom Schaf aus Herz, Leber, Niere, Milz und Skeletmuskulatur verwandt. Nach *Methode A* wird das Gewebe mit Trichloressigsäure ausgezogen. Hierzu werden 1,5 g feuchtes Gewebe 15 min in der Kälte mit 25 ml 2%iger Trichloressigsäure, die 1 Tropfen n-Octanol enthält, homogenisiert. Das Volumen wird mit weiterer Trichloressigsäure auf 100 ml aufgefüllt. Man läßt das Homogenisat 24 Std im Kühlschrank stehen. Kalium und Natrium werden dann in der überstehenden Flüssigkeit bestimmt. — Nach *Methode B* wird das Gewebe nur mit Wasser ausgekocht und zwar werden 1,5 g mit 30 ml Wasser 2 Std unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Man füllt das Gemisch mit Wasser auf 50 ml auf und läßt es vor der Bestimmung 24 Std im Eisschrank stehen. — *Methode C* unterscheidet sich von Methode B dadurch, daß man dem im siedenden Wasser befindlichen Gewebe 1 Tropfen konz. Salpetersäure zusetzt, bevor man es in den Kühlschrank bringt. Die Kalium- und Natriumbestimmung erfolgt im Flammenphotometer. — Die sauren Auszüge nach Methode A und C führen bei verschiedenen Gewebearten zum gleichen Ergebnis. Für die Kaliumbestimmung in Herz-, Leber-, Nieren- und Milzgewebe scheint das Ansäuern bei der Aufarbeitung notwendig zu sein. Bei der Skeletmuskulatur genügt ein wäßriger Auszug. Die Untersuchungen zeigen ferner, daß sich das hauptsächlich extracelluläre Natrium bei der Aufarbeitung anders verhält als das vorwiegend intracelluläre Kalium.

[1] Analyst **82**, 522—523 (1957). Rowett Res. Inst. Bucksburn, Aberds. (England). Eva Neuhaus

Kohlenstoff in biologischem Material läßt sich nach der Methode von J. Katz, S. Abraham und N. Baker[1] durch Persulfatoxydation bestimmen. S. L. Chen und K. J. H. Lauer[2] finden nun, daß dieses Verfahren bei Verbindungen, die in Wasser schwer löslich sind, zu niedrige Resultate ergibt. Sie schlagen daher vor, die Probe zunächst in konz. Schwefelsäure zu lösen und dann erst mit Persulfat zu oxydieren. Das in Natronlauge absorbierte CO_2 wird nach Fällung als Bariumcarbonat gravimetrisch bestimmt. Die erhaltenen Werte liegen zwischen 96 und 101% der Theorie. Cholesterin ist nach diesem Verfahren nicht bestimmbar, da es in Schwefelsäure unlöslich ist. — *Arbeitsweise.* Die zu bestimmende Probe wird in 2,5 ml Wasser suspendiert und mit konz. Schwefelsäure auf genau 25 ml verdünnt. Durch Kühlen in einem Eisbad verhindert man ein Verkohlen der Substanz. 1 ml dieser Lösung

soll 1—5 mg C enthalten. Dann gibt man in das Diffusionsgefäß nach KATZ u. Mitarb.[1] 500 mg Kaliumpersulfat, 4—5 ml Wasser und 0,1—0,6 ml der Probelösung, vermischt und setzt noch 1 ml 5%ige Silbernitratlösung zu. Hierauf verschließt man das Diffusionsgefäß mit einer Serumflaschen-Gummikappe, evakuiert 30 sec durch eine eingeführte Injektionsnadel und läßt das Gefäß bei 80° C 1—1½ Std stehen. Dann kühlt man auf Zimmertemperatur ab, führt 2 ml 5 n carbonatfreie Natronlauge in das mittlere Gefäß ein und bestimmt das in der Natronlauge gebildete Carbonat durch Fällung mit einer Ammoniumchlorid-Bariumchloridlösung.

[1] Analyt. Chemistry **26**, 1503 (1954); vgl. diese Z. **147**, 148 (1955). — [2] Analyt. Chemistry **29**, 1225—1226 (1957). Red Star Yeast and Products Co., Milwaukee, Wis.
G. KAINZ

Zur photometrischen Bestimmung von Eisen in Plasma oder Serum hat W. N. M. RAMSAY[1] die von ihm ursprünglich angegebene Methode[2], so umgearbeitet, daß Filtration vermieden wird und sich auch noch andere Vorteile ergeben. — *Ausführung.* Das Serum oder Plasma wird in einem Zentrifugenglas mit den gleichen Volumen frisch bereiteter 0,1 m Na_2SO_3-Lösung (zur Reduktion des Eisens) und 0,1%iger 2,2'-Dipyridyllösung in 3%iger redestillierter Essigsäure versetzt. Man erhitzt das Reaktionsgemisch 5 min im kochenden Wasserbad, kühlt ab, gibt etwa 1 ml frisch destilliertes Chloroform zu, schüttelt zur Fällung des Eiweißes sehr kräftig 30 sec, zentrifugiert anschließend 5 min bei etwa 3000 U/min und mißt die Extinktion der überstehenden klaren Flüssigkeit bei 520 mμ. Eine Blindwertbestimmung wird durchgeführt. An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet. Beleganalysen zeigen befriedigende Übereinstimmung mit den erwarteten Werten.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **2**, 214—220 (1957). Univ. Edinburgh (Schottland). — [2] RAMSAY, W. N. M.: Biochemic. J. **53**, 227 (1953); **57**, XVII (1954); vgl. diese Z. **141**, 239 (1954).
K. MACHNER

Zur Bestimmung der Gesamt-Bindungsfähigkeit des Serums für Eisen hat W. N. M. RAMSAY[1] eine neue Methode ausgearbeitet, die darauf beruht, daß Fe^{3+} von Magnesiumcarbonat adsorbiert wird, während Eisen in Bindung mit Siderophilin komplex gebunden bleibt. — *Ausführung.* Das Serum oder das heparinisierte Plasma (Plasma mit Oxalsäurezusatz ist ungeeignet) wird in einem Zentrifugenglas mit dem doppelten Volumen einer 0,005 n salzsauren $FeCl_3$-Lösung versetzt, die 5 μg Fe/ml enthält (der Eisengehalt des Serums beträgt in ungesättigtem Zustand etwa 0—500 μg Fe/100 ml). Nach 5 min wird zur Adsorption des überschüssigen Eisens eine ausreichende Menge Magnesiumcarbonat hinzugefügt (für je 1 ml der $FeCl_3$-Lösung etwa 100 mg $MgCO_3$). Man läßt das Gemisch 30—60 min stehen (dabei wird häufig geschüttelt) und zentrifugiert anschließend 5 min bei 3000 U/min. In einem aliquoten Teil der überstehenden Flüssigkeit wird das ans Siderophilin gebundene Eisen nach einem bereits früher angegebenen Verfahren[2] photometrisch bestimmt. Normalerweise beträgt die Gesamt-Bindungsfähigkeit 300—400 μg Fe/100 ml und der Sättigungsgrad des Siderophilins 30—45%. Bei pathologischen Zuständen können erhebliche Abweichungen von diesen Werten auftreten.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **2**, 221—226 (1957). — [2] RAMSAY, W. N. M.: Clin. chim. Acta (Amsterdam) **2**, 214 (1957); vgl. das vorstehende Referat. K. MACHNER

Analyse der säurelöslichen Phosphorverbindungen im Skeletmuskel der Ratte. C. J. THREFALL[1] beschreibt eine Methode, nach der 95% der Phosphorverbindungen aus dem Perchlorsäureextrakt von Muskelgeweben der Ratte bestimmt werden können. — Zur *Herstellung des Muskelextraktes* wird in flüssigem Stickstoff gefrorenes Muskelgewebe bei 2° C 3 min mit 6 Teilen 3%iger Perchlorsäure im Homogenisator vermischt und durch Whatman-Papier Nr. 1 filtriert. 5 ml des

Extraktes werden durch eine Norit-Celite-Säule gegeben und mit 0,5 ml Wasser nachgespült. Die adsorbierten *Nucleotide* werden mit 3 ml 10%igem wäßrigem Pyridin eluiert. Das Eluat wird im Luftstrom zur Trockene eingedampft und zur Chromatographie mit 0,5 ml Wasser aufgenommen. Für die Säule werden 100 mg Norit SX 30 Special mit der gleichen Menge Celite 535 vermischt und in ein Glasrohr von 3—4 mm ⌀ und 8 cm Höhe gebracht, dann werden 5 ml 8%iges sek.-Octanol in Äthanol und anschließend 1 ml Wasser hindurchgedrückt. Die Vorbehandlung mit sek.-Octanol in Äthanol ist zur Inaktivierung der Kohle notwendig, da sonst die Nucleotide nicht quantitativ eluiert werden können. Der mit Kohle vorbehandelte Perchlorsäureextrakt aus mehreren Säulen wird zur Entfernung von *anorganischem Phosphor* und *Phosphorcreatin-Phosphor* mit 10%iger Ammoniummolybdatlösung und 0,5 Vol Pentanol im Scheidetrichter geschüttelt. Man läßt das Gemisch 25 min bei Zimmertemperatur unter gelegentlichem Umschütteln stehen. Dann wird die organische Schicht abgetrennt und die wäßrige Phase noch 2mal mit Pentanol zur Entfernung der letzten Spuren Phosphormolybdänsäure geschüttelt. In der wäßrigen Lösung wird überschüssiges Ammoniummolybdat mit Schwefelwasserstoff als Molybdänsulfid gefällt und abfiltriert. Im Filtrat wird der Schwefelwasserstoff mit Luft entfernt. Die eiskalte Lösung macht man mit Barytwasser gegen Phenolphthalein alkalisch. Nach Zusatz von 4 Vol Äthanol bleibt die Lösung über Nacht bei —15° C stehen. Die Bariumsalze der glykolytischen Zwischenprodukte, wie β-Glycerinphosphat, Fructosediphosphat, Fructose-1-phosphat, Glucose-1-phosphat usw., werden bei —5° C abzentrifugiert und mit kaltem Äthanol gewaschen. Man gibt 5 ml Wasser und den Kationenaustauscher Amberlite IR-120 (H^+) zu dem Niederschlag. Die wäßrige Phase wird abpipettiert und das Harz 2mal mit 2 ml Wasser gewaschen. Die vereinigten Waschwässer werden auf 10 ml verdünnt, nochmal mit trockenem Harz geschüttelt und durch Whatman-Papier Nr. 42 filtriert. Nach Neutralisation mit 1 n Ammoniaklösung wird ein gemessenes Volumen davon durch Gefrieren getrocknet. Eine geringe Menge weißer Substanz bleibt zurück, die zur Chromatographie in 0,2 ml Wasser gelöst wird. Chromatographiert wird auf Whatman-Papier Nr. 1, das mit Äthylendiamintetraessigsäure nach L. V. Eggleston und R. Hems[2] behandelt worden ist. Die Nucleotide werden mit Isobuttersäure/Ammoniak nach H. A. Krebs und R. Hems[3] chromatographiert, wobei eine Trennung von Inosinmonophosphat, ATP, ADP und AMP erreicht wird. Guanosin und Uridintriphosphat, die in Spuren vorhanden sind, können mit dem Lösungsmittelgemisch Ammoniumsulfat-2-Propanol nach R. Bergkvist und A. Deutsch[4] getrennt werden. Die Nucleotidflecke sind im UV-Licht sichtbar. Die Glykolysezwischenprodukte werden nach C. S. Hanes und F. A. Isherwood[5] in tert.-Butanol/Pikrinsäure zunächst aufsteigend in der Querrichtung chromatographiert. Im Chromatographietrog wird Schwefelwasserstoff aus Bariumsulfid und Schwefelsäure entwickelt. Nach dem Trocknen wird in der anderen Richtung absteigend mit Propanol-Ammoniak entwickelt. Die phosphorhaltigen Flecke werden durch Besprühen mit Molybdänsäure sichtbar gemacht. Der Phosphorgehalt der Flecke wird nach I. Berenblum und E. Chain[6] bestimmt. Zur Ermittlung des gesamten Phosphors im Ausgangsextrakt und im Extrakt nach der Kohlebehandlung wird die Methode von C. H. Fiske und Y. Subbarow[7] angewandt.

[1] Biochemic. J. **65**, 694—699 (1957). Medical Res. Council Labor. Carshalton, Surrey (England). — [2] Biochemic. J. **52**, 156 (1952); vgl. diese Z. **144**, 79 (1955). — [3] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **12**, 172 (1952). — [4] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **7**, 1307 (1953). — [5] Nature (London) **164**, 1107 (1949); vgl. diese Z. **135**, 208 (1952); **138**, 386 (1953). — [6] Biochemic. J. **32**, 295 (1938); vgl. diese Z. **124**, 60 (1942). — [7] J. biol. Chemistry **66**, 375 (1925); vgl. diese Z. **85**, 110 (1931).

Eva Neuhaus

In einem Beitrag zur Methodik der Radioschwefelbestimmung in biologischem Material weist K. H. Menke[1] auf die Notwendigkeit möglichst genauer Messung der vorhandenen geringen ^{35}S-Aktivitäten hin. Er berichtet in diesem Zusammenhang zunächst über den statistischen Fehler bei der Messung radioaktiver Substanzen und geht dann auf die Totzeitkorrektur ein. Dabei wird die Meinung vertreten, daß die 2-Quellenmethode genauere Ergebnisse liefert als die rein empirische (ohne allerdings auf die Abhängigkeit der Totzeit der Geiger-Müller-Zählrohre von der Aktivitätsrate hinzuweisen). Zur Veraschung des biologischen Materials empfiehlt Verf. eine Abänderung der Methode nach Carius. Dazu werden 2—10 g der Probe mit 5—10 ml rauchender Salpetersäure und 5—20 ml 70%iger Perchlorsäure sehr vorsichtig erhitzt, bis weiße Perchlorsäuredämpfe entweichen. Bei schwer verbrennlichen Substanzen tritt oft schon vorher Verkohlung ein (Braun- bis Schwarzfärbung). In diesen Fällen muß sofort abgekühlt, tropfenweise mit weiterer Salpetersäure versetzt und dann wieder erhitzt werden. Dies wird so oft wiederholt, bis die Lösung klar bleibt. Man engt dann die Lösung ein, so daß nicht mehr als 2—3 ml Perchlorsäure zurückbleiben, verdünnt auf etwa 70 ml mit Wasser, gibt 3 ml konz. Salzsäure zu und fällt Bariumsulfat wie üblich. Der Niederschlag wird gleichmäßig auf kleine Filterplättchen filtriert, getrocknet und gemessen. Die Durchführung der Veraschung ist im Original sehr ausführlich beschrieben.

[1] Z. Tierernähr. Futtermittelkunde **12**, 135—143 (1957). Univ. Bonn.

H. Münzel

Zur Bestimmung von Fluor im (Rinder)-Harn geben D. F. Adams, R. K. Koppe und D. J. Mayhew[1] folgende Modifikation der Willard-Winter-Methode an, bei der in Anlehnung an die Arbeitsweise von F. A. Smith und D. E. Gardner[2] die Chloridfällung mit Silbersalz vermieden wird. — *Ausführung.* 25 ml Harn gibt man in eine „Inconel"- oder Platinschale und setzt 1 g fluorarmes Calciumoxyd zu. Auf einer Heizplatte bringt man bei niedriger Temperatur (zur Vermeidung von Verspritzen) zur Trockne, steigert die Hitze zum Maximum und bestrahlt von oben mit Infrarotlampen. Dann erhitzt man 30 min im Muffelofen auf 600° C, läßt abkühlen, setzt die Schale auf Eis, fügt 25 ml 72%ige Perchlorsäure zu und bedeckt die Schale mit einem Uhrglas. Nach Auflösen überführt man die Probe in einen modifizierten 250 ml-Claisen-Kolben für die Perchlorsäuredampfdestillation bei 137° C. Man sammelt 400 ml Destillat und benutzt einen aliquoten Teil, im Maximum 80 ml, der weniger als 100 μg Fluor enthält, zur Titration. Notfalls wird die Probe mit Wasser auf 80 ml aufgefüllt. Dann setzt man 1 ml 1%ige Hydroxylaminhydrochloridlösung, 2 ml Alizarinindicatorlösung (siehe unten) und 5 ml 5n Natriumchloridlösung zu, und stellt den p_H-Wert mit 0,1 n Salzsäure auf 2,90 ein (p_H-Meter!). Die Probe füllt man in ein 100 ml-Neßler-Rohr und titriert mit dem sauren Thoriumreagens (siehe unten), bis die Farbe dem Dauerfarbstandard (siehe unten) gleicht. Der p_H-Wert muß bei einer Abweichung von 2,90 durch eine Korrektur berichtigt werden[3]. Der Fluorgehalt der Probe wird aus einer Standardfluorkurve entnommen, die man dadurch erhält, daß man normalen Rinderharn, der $2/10^6$ Fluor enthält, mit zugesetzten bekannten Fluormengen in der Größenordnung der zu analysierenden Probe destilliert und wie oben behandelt. — *Alizarinindicator.* Man löst 0,020 g Alizarinrot S in Wasser, fügt 16,1 ml 1,0 n Salzsäure hinzu und verdünnt auf 200 ml. — *Thoriumreagens.* Man löst 0,268 g Thoriumnitrattetrahydrat in Wasser, verdünnt auf fast 1 l, stellt mit 1 n Salzsäure auf p_H 2,90 ein und füllt zum Liter auf. — *Dauerfarbstandard.* Die Stammlösung besteht aus 6,0 ml 0,65 n Salzsäure, 52,0 ml 3,66%iger Kobalt(II)-chloridlösung($CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$) und 4,0 ml 0,10%iger Kaliumchromatlösung; das Gemisch wird auf 100 ml aufgefüllt. Für den Gebrauch verdünnt man 5,0 ml dieser Stammlösung auf 100 ml in einem

100 ml-Nessler-Rohr, das man sorgfältig verschlossen hält. — *Standardfluorlösung.* 0,221 g bei 110° C getrocknetes und im Exsiccator abgekühltes Natriumfluorid löst man zu 1 l und hebt in Polyäthylenflasche auf. Wenn davon 1 ml zu 25 ml Normalharn gegeben wird, so entspricht das $4/10^6$ Fluor.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1108—1110 (1957). State College Wash., Pullman, Wash. (USA). — [2] Arch. Biochemistry **29**, 311 (1950). — [3] Adams, D. F., und R. K. Koppe: Analyt. Chemistry **28**, 116 (1956); vgl. diese Z. **153**, 218 (1956).

E. Müller, Würzburg

Zum Nachweis von E 605 in durch Fett und stark gefärbte Substanzen stark verunreinigten *Organextrakten* trennt W. Krönert[1] die störenden Stoffe von dem aus alkoholischen Organextrakten durch alkalische oder saure[2] Verseifung entstandenen p-Nitrophenol durch Papierchromatographie oder Papierelektrophorese ab. Für die Chromatographie wird eine Lösung in Alkohol oder Aceton auf Schl. & Sch.-Papier 2043 aufgetragen, mit Petroläther aufsteigend entwickelt, getrocknet und nochmals mit Alkohol-Ammoniak-Wasser-Mischung (80 : 4 : 16) bis zur Steighöhe 12—15 cm entwickelt. Für die Elektrophorese trägt man die Substanzlösung als schmalen Strich 0,5 cm vom Rande auf und besprüht mit Phosphatpuffer von p_H 7,2. Zur Anfärbung der Nitrophenol-Flecke wird mit einer Lösung von 0,2 g o-Kresol in 100 ml 3%iger Titan(III)-chloridlösung besprüht und sofort in eine Ammoniakatmosphäre gebracht. Der Bogen wird zunächst dunkel, dann wieder hell, p-Nitrophenol ergibt blaue Flecke.

[1] Dtsch. Apotheker-Ztg. **1957**, 749—750. Lebensm.-Untersuch.-Amt Oldenburg. — [2] v. Eicken, S., Angew. Chem. **66**, 551 (1954). W. Fischer

Mikromengen aliphatischer Amine in biologischem Material können in Gegenwart von Ammoniak spektralphotometrisch nach einem von L. Ekladius und H. K. King[1] beschriebenen Verfahren bestimmt werden. Das Verfahren beruht auf der Reaktion der aliphatischen Amine mit 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol zu den entsprechenden N-Alkyldinitroanilinen. Die Reaktion verläuft nicht quantitativ. Die auftretende Gelbfärbung ist jedoch der Aminkonzentration proportional. Die mit Ammoniak entstehenden Reaktionsprodukte zeigen in dem zu messenden Spektralbereich keine Absorption. — *Ausführung.* Die zu untersuchende Probe mit 50—250 μg Aminstickstoff, deren Volumen 10 ml nicht überschreiten soll, wird aus alkalischem Medium in einer geeigneten Mikroapparatur[2] einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Die Vorlage wird mit 2 ml n-Propylalkohol versetzt. Das übergegangene Destillat (5 ml/2 min) wird in einem Reagensglas mit 1 ml Reagenslösung versetzt. Gleichzeitig werden 5 ml Standardlösung (140 μg Aminstickstoff z. B. als n-Butylamin in 5 ml 50%igem n-Propylalkohol) mit 1 ml Reagenslösung versetzt und eine Blindprobe aus 5 ml 50%igem n-Propylalkohol + 1 ml Reagenslösung hergestellt. Die Ansätze werden 15 min bei Zimmertemperatur im Wasserbad aufbewahrt, dann in 30 min auf 100° C aufgeheizt und 30 min bei dieser Temperatur gehalten. Ein größerer Lösungsmittelverlust ist dabei zu vermeiden. Nach dem Abkühlen werden die Ansätze mit 50%igem n-Propylalkohol auf 10 ml aufgefüllt und in der 1 cm-Zelle bei 450 mμ gegen den Blindversuch gemessen. Wenn die Erhitzungsbedingungen genau eingehalten werden, lassen sich bei Doppelansätzen 50—250 μg Amin-N mit einer Genauigkeit von $\pm 2\%$ bestimmen. — *Reagenslösung.* 0,5% 1-Chlor-2,4-dinitrobenzol werden in 50%igem Wasser/n-Propylalkohol-Gemisch gelöst. Im Dunkeln aufbewahrt, ist sie 8 Wochen ohne Zersetzung haltbar.

[1] Biochemic. J. **65**, 128—131 (1957). Dep. Biochem. Univ. Liverpool (England). — [2] Markham, R.: Biochemic. J. **36**, 790 (1942). H. Zimmer

Über die Bestimmung des freien und gebundenen Novocains im Harn berichtet N. B. Krynskaja[1]. — *Ausführung.* 1 ml filtrierter Harn wird mit 0,5 ml 9%iger Salzsäure vermischt, dann fügt man 1 ml frische 0,1%ige $NaNO_2$-Lösung hinzu, läßt 5 min stehen, versetzt mit 5 ml 1%iger alkalischer, frischer Thymollösung, rührt um und photometriert die stabile Färbung bei 478 mμ. Zur Aufstellung der Eichkurve dient eine Lösung von 10 mg Novocain in einigen Tropfen Alkohol, die man mit Wasser auf 100 ml verdünnt. Man verwendet 0,1—1 ml dieser Lösung (entsprechend 0,01 bis 0,1 mg Novocain). — Sollen die *gesamten Aminogruppen* des Novocains bestimmt werden, so wird 1 ml Harn mit 1 ml Salzsäure erst 30 min auf dem Wasserbad hydrolysiert und dann verdünnt. Zuletzt wird 1 ml der verdünnten Harnlösung wie oben bei der Bestimmung der freien Aminogruppen behandelt; die Verdünnungen sind hier erheblicher als bei Bestimmung der freien Aminogruppen. Die Kontrollproben werden in gleicher Weise behandelt. Beim Kranken dient eine Harnprobe zur Kontrolle, die vor der Einführung des Novocains entnommen worden ist. — Bei 30 klinischen Beobachtungen sind 60—80% des eingeführten Novocains im Harn wiedergefunden worden.

[1] Laborat. Delo **3**, 27—29 (1957) [Russisch]. Med. Akad. Kriegsmarine.

A. v. Wilpert

Aminosäuren. *Die IR-Spektren von Aminosäuren* werden von Cl. Duval[1] im festen Zustand, in wäßrig neutraler, wäßrig sauerer (p_H 1—2) und wäßrig alkalischer Lösung (p_H 9—10) untersucht; ferner wird die gegenseitige Beeinflussung der Banden von zwei Aminosäuren (Glykokoll-Alanin, Glykokoll-Glutaminsäure) in wäßrigen Lösungen überprüft. In Tab. 1 sind die Schlüsselbanden für die wäßrigen Lösungen der untersuchten Aminosäuren mit Ausnahme von L-Asparagin angegeben.

Tabelle 1

Aminosäure	neutral	sauer	alkalisch
Glykokoll	895,927	1051	896,927
Alanin	1218	1220	1218
Glutaminsäure	—	1227	—
Glutamin	1312,1347	—	—
Asparaginsäure	—	1214	—
D-Lysin	1340,1525	1142,1518	1340,1525
Arginin	1310,1350	1350	1308,1560
Serin	1350	1235	1340
Ornithin	1525	1148,1249	1560
Sarcosin	960,1310	960,1310	960,1310
Prolin	—	1245	—
Histidin	1340,1533	—	1340,1504
Tyrosin	—	1241	1273,1500

DL-Phenylalanin, L-Cystin und Tryptophan geben in wäßrigen Lösungen keine Absorptionsbanden.

Bei den Mischungen von Glykokoll-Alanin tritt sowohl in neutraler als auch in saurer und alkalischer Lösung eine erhebliche gegenseitige Beeinflussung einzelner Banden ein. Einige Banden der beiden Säuren bleiben aber ungestört, so daß es möglich ist, Glykokoll und Alanin in Mischungen von 0,01 ml Lösung leicht voneinander zu unterscheiden. Glykokoll und Glutaminsäure werden wegen der Unlöslichkeit von Glutaminsäure in neutraler Lösung nur in saurer und alkalischer

Lösung untersucht. Die Spektren der Mischungen sind in beiden Lösungen identisch und können nicht zur Bestimmung der beiden Säuren nebeneinander herangezogen werden. Die Arbeit enthält in übersichtlicher Anordnung die festgestellten Banden der einzelnen Aminosäuren im festen Zustand und in wäßrigen Lösungen von 670—1700 cm^{-1}.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 326—333. Lab. de Recherches micro-analytiques. E.N.S.C.P., Paris. H. Specker

Über die Bestimmung basischer Aminosäuren mit Carbonsäureaustauschern berichtet S. Ishii[1]. Es handelt sich dabei um eine Modifikation der Methode von S. Moore und W. H. Stein[2]. p_H-Wert des Puffers und die Temperatur brauchen während der Operation nicht geändert zu werden. — *Ausführung.* Als Eluent dient eine Pufferlösung bestehend aus 2 Vol.-Teilen 0,2 m Citratpuffer (p_H 5,95 bis 6,00; 0,575 n an Na^+) und 1 Vol.-Teil 0,2 m Phosphatpuffer (p_H 5,95—6,00; 0,236 n an Na^+) (siehe unten). Amberlite IRC-50 (XE-64) wird nach C. H. W. Hirs u. Mitarb.[3] behandelt. Dann puffert man das Harz, indem man es mit der dreifachen Menge Pufferlösung mischt und durch Zugabe von 5 n Natronlauge auf etwa p_H 6 bringt. Bleibt der Wert 15 min bestehen, läßt man über Nacht stehen, filtriert durch eine Glasfritte und wäscht mit der Pufferlösung, die beim Filtrieren ihren p_H-Wert nicht ändern darf. Rohre von 40 cm Länge und 0,6 cm innerem Durchmesser mit Glasfritte werden in üblicher Weise 30 cm hoch gefüllt. Sie sind mit einem Mantel versehen, durch den während der Elution Wasser von 30 $\pm$ 0,5° C fließt. Das Gemisch basischer Aminosäuren (jede zu $\sim$ 1 μM) wird in bekannter Art auf die Säule gegeben und der Durchfluß mit obigem 2:1-Gemisch auf 2 ml/Std eingestellt. Es werden 65 Fraktionen zu 0,8 ml gesammelt. Nach Einstellen auf p_H 5 erfolgt die photometrische Auswertung der Ninhydrinreaktion bei 570 mμ nach E. C. Cocking und E. W. Yemm[4], aber nach 30 min Erhitzungsdauer statt nach 15 min. Bei einem künstlichen Gemisch von *Valin, Tryptophan, Lysin, Ammoniumsulfat, Histidin* und *Arginin* liegen die entsprechenden Gipfel bei der 9., 15., 30., 39., 47. und 56. Fraktion. Die Substanzen werden zu 100 $\pm$ 3% wieder gefunden. — *Pufferlösungen.* Der *Citratpuffer* enthält 42 g Citronensäuremonohydrat + 23,0 g NaOH, der *Phosphatpuffer* 25,6 g $NaH_2PO_4 \cdot 2\,H_2O$ + 12,9 g $Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O$ im Liter. Der p_H-Wert jedes Puffers soll im Bereich 5,95—6,00 liegen, notfalls wird er mit n NaOH- oder n HCl-Lösung auf diesen Wert gebracht. Nach Zusatz von wenig Thymol bewahrt man die Lösungen im Kühlschrank auf.

[1] J. Biochemistry (Tokyo) **43**, 531—537 (1956). Univ. Tokyo (Japan). — [2] J. biol. Chemistry **211**, 893 (1954). — [3] Hirs, C. H. W., S. Moore und W. H. Stein: J. biol. Chemistry **200**, 493 (1953); vgl. diese Z. **146**, 150 (1955). — [4] Biochemic. J. **58**, XII (1954); vgl. diese Z. **147**, 211 (1955). E. Müller, Würzburg

F. Franěk[1] beschreibt eine *polarographische Bestimmungsmethode von Methionin* (I), welche darauf beruht, daß Jod auf I in alkalischer oder neutraler Lösung unter Bildung von Methioninperjodid (II) einwirkt, das in Boratpuffer eine Stufe mit einem Halbstufenpotential von —1,05 V (gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode) liefert, das vom p_H-Wert unabhängig ist. Die Stufenhöhe ist von der II-Konzentration linear abhängig. — *Ausführung der I-Bestimmung.* Zu 1 ml Puffer (0,1 m $Na_2B_4O_7$-Lösung, mit konz. Salzsäure auf p_H 8,0 eingestellt) gibt man im Reagensglas die auf 4 ml verdünnte Probe und 5 ml 0,01 m Jodlösung, rührt und läßt 4 min bei Raumtemperatur stehen. Das überschüssige Jod wird durch wiederholtes Ausschütteln mit je 10 ml Benzol entfernt oder einfacher mit 1 ml 0,1 m Ascorbinsäurelösung (mit NaOH auf p_H 6 neutralisiert) reduziert. Als Maximumunterdrücker gibt man 2 Tropfen (nicht mehr) 1%ige Stärkelösung in

50%igem Glycerin zu. Nach Entfernung des Sauerstoffs (und etwaiger Benzolreste) durch Stickstoff wird polarographiert. — 15 μg I in 10^{-5} m-Konzentration lassen sich noch verläßlich bestimmen. Für Serienbestimmungen größerer Konzentrationen kommt die schnellere oscillographische Methode in Frage, bei der der Jodüberschuß nicht entfernt werden muß. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit setzt man der polarographischen Grundlösung KCl bis zur 1 molaren Konzentration zu. Das Methioninperjodid gibt unter diesen Bedingungen am Kathodenast einen deutlichen Einschnitt. Unter den Bedingungen der Methioninbestimmung sind bei der Analyse von Eiweißhydrolysaten nur Tyrosin, Histidin und Cystin polarographisch wirksam, alle anderen Aminosäuren sind inaktiv. Die Wellen von Cystin und Histidin stören nicht. Tyrosin gibt 2 Stufen auf der polarographischen Kurve, wobei die I-Stufe zwischen diese beiden Stufen fällt. In Gegenwart von Tyrosin wird die I-Konzentration entweder direkt aus der Höhe der mittleren Stufe, oder indirekt durch Abziehen der positiveren Tyrosinstufe von der Gesamthöhe der undeutlich getrennten positiveren Stufen des Gemisches bestimmt. Nach beiden Verfahren werden gute Resultate mit einem Fehler von $< 2\%$ erzielt. Ist neben Tyrosin auch Histidin zugegen, so fällt die Histidinstufe mit der positiveren Tyrosinstufe zusammen. Man kann Methionin in Konzentrationen von 10^{-4}—10^{-3} m aus der Entfernung der beiden Inflexionspunkte nach der Methode der Standardzusätze bestimmen.

[1] Chem. Listy **51**, 243—248 (1957) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. Lebensmitteltechnol. Prag (ČSR). O. Pollak v. Emhofen

Eine verbesserte Methode zur Mikrobestimmung von Arginin unter Verwendung von 8-Hydroxychinolin als Farbreagens haben G. Ceriotti und L. Spandrio[1] ausgearbeitet. Arginin reagiert mit 8-Hydroxychinolin in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Hypobromit oder -chlorit unter Bildung einer Farbverbindung mit dem Absorptionsmaximum bei 507 mμ. Durch Extraktion mit Butanol kann die erhaltene Farbverbindung zum Photometrieren stabilisiert werden. — *Arbeitsweise.* 5 ml der Probelösung mit einem Arginingehalt von 0,5—6 μg/ml werden mit 1 ml alkalischer 8-Hydroxychinolinlösung versetzt [man verdünnt 5 ml einer 0,4%igen äthanolischen (95%) Reagenslösung unmittelbar vor Gebrauch mit 60 ml 1 n Natronlauge]. Nach einigen Minuten gibt man unter Schütteln 0,5 ml frisch bereitete 0,15%ige Hypobromitlösung zu (man löst 0,7 ml Brom in 50 ml 10%iger Natronlauge und verdünnt anschließend mit der 10fachen Menge Wasser) und überschichtet sofort mit 4 ml Butanol. Genau 10 sec nach Zugabe der Hypobromitlösung wird das Reaktionsgemisch 5—10 sec sehr kräftig geschüttelt. Man wartet einige Minuten, bis sich die beiden Phasen vollständig getrennt haben, entfernt dann die wäßrige Schicht mit Hilfe einer Capillarpipette, klärt den Butanolextrakt durch Zugabe von 0,2 ml absolutem Äthanol und mißt die Extinktion der erhaltenen klaren Farblösung bei 507 mμ. Ein Blindversuch wird entsprechend durchgeführt (die Blindlösung bleibt unter den angegebenen Reaktionsbedingungen fast farblos). Die Auswertung erfolgt an Hand einer Eichkurve. Im Bereich von 0,5—6 μg/ml folgt die Kurve dem Lambert-Beerschen Gesetz. Der Fehler der Methode beträgt im Durchschnitt $\pm$ 1,3%. Das beschriebene Verfahren kann auch zur *Bestimmung von Arginin in Proteinhydrolysaten* angewendet werden. An Stelle der 0,15%igen Hypobromitlösung wird dann jedoch eine 0,3%ige Lösung verwendet.

[1] Biochemic. J. **66**, 603—607 (1957). Centro Tumori di Busto Arsizio (Italien). K. Machner

Eine verbesserte Methode zur Bestimmung von Kreatin im Harn mit der Diacetylreaktion gibt K. Kanig[1] an. Nach eingehenden Untersuchungen über die möglichen und meist auftretenden Fehlerquellen bei der Kreatinbestimmung im

Harn mit Diacetyl entwickelt Verf. die neue Methode, die diese Fehler ausschaltet und eine Modifikation des Verfahrens von J. Raaflaub und I. Abelin[2] ist. — *Ausführung.* Man bereitet 3 Schliffstopfenreagensgläser vor und gibt in das 1. Glas 7 ml Wasser (Leerversuch), in das 2. Glas 6 ml Wasser + 1 ml 1 : 10 verdünnten Harn (Hauptversuch) und in das 3. Glas 6 ml einer 1 : 100 verdünnten 0,100%igen Kreatinlösung (~ 1 Woche im Kühlschrank haltbar) + 1 ml 1 : 10 verdünnten Harn (Zusatzversuch). Man löst 70 mg α-Naphthol in 7 ml 2%iger Natronlauge und gibt davon sofort 2 ml in jedes der 3 Reagensgläser und anschließend 1 ml einer Mischung aus 19 ml Wasser + 1 ml 1%ige wäßrige Diacetyllösung (1 Tag haltbar). Nach Mischen durch 3maliges Umkehren entfernt man die Stopfen und läßt im Dunkeln bei möglichster Temperaturkonstanz stehen. Genau 45 min nach Zusatz der Diacetyllösung photometriert man in 10 mm-Küvetten im „Eppendorf" mit Filter Hg 546 nm. Für die Eichkurve setzt man 6 Proben mit 10—60 μg Kreatin und einen Leerversuch mit Wasser an, so daß jeder Ansatz 7 ml Flüssigkeit enthält. 1—2 Ansätze werden wie oben behandelt und nach 45 min gegen Luft photometriert. Der Leerwert wird von jedem Eichwert abgezogen. Die aufgetragenen Extinktionen liegen nahe an einer Geraden, die durch den Nullpunkt geht. — *Berechnung.* Hauptversuch gegen Leerversuch $= E_1$; Zusatzversuch gegen Hauptversuch $= E_2$; und nach 60 min nochmals Hauptversuch gegen Leerversuch $= E_3$; in der Eichkurve wird die Extinktion der im Zusatzversuch verwandten Menge Kreatin abgelesen $= E_4$. Dann ist $E_1—3(E_3—E_1) = Ex$ und $E_4 \cdot Ex/E_2 = E_{\text{Kreatin}}$.

[1] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **306**, 247—259 (1957). Freie Univ. Berlin. — [2] Biochem. Z. **321**, 158 (1950); vgl. auch diese Z. **143**, 394 (1954).

E. Müller, Würzburg

Elektrophoretische Trennung von Glutathionderivaten. Nach G. Semenza[1] gelingt es, Glutathion (γ-Glutamyl-cysteinyl-glycin) innerhalb 1 Std bei 95°C in 1,2n Salzsäure quantitativ zu hydrolysieren. Die elektrophoretische Trennung der Hydrolyseprodukte (*Glutaminsäure* [G] *und Cysteinylglycin* [CCG]) kann im p_H-Bereich von 3,8—11,25 erfolgen, auch die Trennung von CG und Glutathion gelingt bei verschiedenen p_H-Werten, CG (oder Glycin) und Cystein können aber nur bei p_H 10,1 (Puffer: Borax —0,0125 m Natronlauge) sicher getrennt werden. Bei 440 V auf Whatman-Papier Nr. 1 und 8—10 mA wandern bei Raumtemperatur in 2 Std Glutaminsäure 12,5 cm und Cystein und Glutathion 11,5 cm, Cysteinylglycin und Glycin 10 cm. Cystein, Glycin sowie nicht hydrolysiertes Glutathion kommen aber in der hydrolysierten Lösung nicht vor. Wegen der merklichen Oxydation der SH-Gruppen ist die vorgeschlagene elektrophoretische Trennung für präparative Zwecke ungeeignet.

[1] Boll. Soc. ital. Biol. sperim. **32**, 1303—1306 (1956). Univ. Genua (Italien) und Univ. Uppsala (Schweden). O. Pollak v. Emhofen

Bei der papierelektrophoretischen Trennung von Serumproteinen wird nach einer Notiz von L. D. Mellor[1] eine nicht unwesentliche Verbesserung dadurch erreicht, daß z. B. nach Durrum durch Elektrolyse mit 100 V während 18 Std gewonnene Elektropherogramme direkt anschließend (nicht länger als 5 min) mit 400 V in umgekehrter Richtung nachelektrolysiert werden. Die Zonen werden durch diese Behandlung enger und ausgeprägter.

[1] Clin. Chemistry **3**, 195 (1957). General Hospital, Sudbury, Ont. (Canada).

K. Cruse

M. Mérida, R. Portillo und M. Ortega[1] stellen *zur papierelektrophoretischen Bestimmung der Serumproteine* fest, daß die Albuminfraktion meist vermindert ist. Das beruht einesteils auf der Absorption durch das Papier und zum

anderen auf der relativ hohen Proteinkonzentration. Es tritt stets eine geringe Abweichung vom Beerschen Gesetz auf. Für die Seren kranker Personen ist in den meisten Fällen dieselbe Zusammensetzung wie für die gesunder gefunden worden. Zur *Durchführung* benutzt man Papierstreifen von $3{,}5 \times 28$ cm. Am besten geeignet sind die Papiersorten Whatman Nr. 1 oder Nr. 3 oder Munktell Nr. 20. Als Elektrolyt verwendet man eine Veronal-Veronalnatrium-Pufferlösung (p_H 8,6, Ionenstärke 0,05) oder eine Veronalnatrium-Natriumacetatlösung, die mit 10n Salzsäure auf den gleichen p_H-Wert gebracht wird. Auf das mit der Pufferlösung imprägnierte Papier gibt man 0,01—0,05 ml des unverdünnten und nicht dialysierten Serums. Man führt die Elektrophorese bei 200—250 V durch. Danach koaguliert man das Eiweiß 10—12 min bei 100°C. Zur selektiven Anfärbung der Proteine wird eine 1%ige Lösung von Bromphenolblau in mit $HgCl_2$ gesättigtem 96%igem Alkohol und eine gesättigte Lösung von Amidoschwarz 10 B (nach Grassmann) in einem Gemisch aus Essigsäure und Methanol (1 : 9) verwendet. Nach 5 bzw. 10 min wird der überschüssige Farbstoff mit 0,5%iger Essigsäure und Essigsäure/Methanol (1 : 9) oder Phenol und Essigsäure in 5 bzw. 10%iger wäßriger Lösung entfernt. Zur quantitativen Bestimmung wird die Färbung colorimetriert.

[1] An. Real. Acad. Farmac. **23**, 125—134 (1057). Deptm. de Físico-Química Biológica del C.S.I.C. (Spanien). Irmgard Pfitzer

Eine Methode zur Isolierung von Serumlipoproteiden durch Zonenelektrophorese gibt J. Bernsohn[1] an. Es handelt sich dabei um eine Modifikation der Methode von H. J. McDonald und E. W. Bermes jr.[2], die im wesentlichen darin besteht, daß die Lipoproteide vorher gefärbt werden und somit als gefärbte Produkte elektrophoretisch wandern. Zur Anwendung gelangt die Apparatur von P. G. Ackermann, G. Toro und W. B. Kountz[3]. — *Ausführung.* Statt der Celluloseschwämme benutzt man einen Stärke-„Block", der in der Wanne des Apparates auf Whatman-Papier Nr. 3 MM liegt, das den Boden bedeckt und mit seinen Enden beidseitig in die Gefäße mit den Pufferlösungen eintaucht. Man setzt dem Serum acetyliertes Sudanschwarz B zu (Menge nicht angegeben, Ref.), und verfährt nach[2]. In eine Rinne im Stärkeblock gibt man mit einer Spritze mit 20-Gauge-Nadel 2 ml gefärbtes Serum, schließt die Rinne wieder mit den aufgeworfenen Stärkerändern und entwickelt das Pherogramm 16—20 Std bei 25—30 mA und 500—600 V. Für die Elektrophorese benutzt man Veronalnatriumpuffer, p_H 8,6 und 0,05 Ionenstärke. Ein Teil des Farbstoffes bleibt am Start liegen, ziemlich dicht folgt β- und etwa weiter α-Lipoproteid. Die Lokalisation ist die gleiche wie bei vorher ungefärbten Proben. Die gefärbten Stärkeanteile werden ausgeschnitten und 5 mal durch Zentrifugieren mit Wasser extrahiert. Die gesammelten Dekantate werden auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt, und in aliquoten Teilen bestimmt man die Farbstoffkomponente bei 620 mμ und das Eiweiß mit dem Reagens nach Folin-Ciocalteu. Bei 6 gesunden Personen waren 30,2% des Farbstoffes an α- und 69,8% an β-Lipoproteid gebunden. Aus den Löslichkeitsverhältnissen geht hervor, daß der Farbstoff nicht nur adsorptiv, sondern chemisch gebunden ist. Durchschnittlich findet man 81,7% vom verwendeten Gesamteiweiß wieder.

[1] J. Lab. clin. Med. **49**, 478—480 (1957). Veterans Admin. Hosp., Hines und Northwest. Univ. Med. School, Chicago, Ill. (USA). — [2] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **17**, 290 (1955). — [3] J. Lab. clin. Med. **44**, 517 (1954); vgl. diese Z. **149**, 125 (1956). E. Müller, Würzburg

Über eine Methode zur Papierelektrophorese der extrahierbaren Eiweißstoffe in Rattenleber, die sich für Serienanalysen eignet, berichten R. Smetana und J. Kořínek[1]. — *Ausführung.* Der durch kurzes Zentrifugieren (10 min mit 15000

bis 18000 g) aus dem Homogenat mit 0,3 m Acetatpuffer von p_H 5,0 bei 5° C erhaltene Extrakt enthält 3—4% native Eiweißstoffe. Die Elektrophorese wird mit einem Veronalpuffer durchgeführt, der aus 103 g Natriumdiäthylbarbiturat, 6,1 g Citronensäure und 0,4 g Oxalsäure besteht, die in 2 l Wasser gelöst, danach mit 1 n Natronlauge auf p_H 8,6 gebracht und auf 10 l aufgefüllt werden. Am gut entwickelten Pherogramm kann man 8—9 Eiweißfraktionen feststellen. Zur quantitativen Auswertung zerschneidet man das Pherogramm in 8 ungleich breite Streifen, so daß jeder Streifen eine Fraktion enthält. Der Streifen 3 enthält 2 Eiweißfraktionen, die häufig schlecht trennbar sind. Der Farbstoff jedes Streifens wird in 7 ml einer Lösung aus 1%iger Sodalösung in 50%igem Methanol eluiert, und es wird die Extinktion bei 600 mμ bestimmt. Die gemessenen Werte liegen immer im linearen Teil der Eichkurve von Bromphenolblau. Der maximale Fehler beträgt ± 10%. Die größte Menge bilden die Fraktionen 4 und 6 (19,7 bzw. 16,7%), die in ihrer elektrophoretischen Beweglichkeit den α- und β-Globulinen annähernd entsprechen.

[1] Chem. Listy **51**, 1206—1208 (1957) [Tschechisch]. Staatl. Fakultäts-Krankenhaus I, Prag (ČSR). O. Pollak von Emhofen

Eine Methode zur Bestimmung von Glucosamin gibt B. Rosenlund[1] an. Es handelt sich im wesentlichen um eine Modifikation der Methode von L. A. Elson und W. T. J. Morgan[2] sowie G. Blix[3], wobei die hauptsächlichsten Änderungen darin bestehen, daß zur Titration 2 n statt 4 n Natronlauge benutzt wird und daß Bromthymolblau als Indicator für die direkte Titration dient, da es bei der Photometrie nicht stört. — *Ausführung.* 0,1 ml Serum werden in einem bei 5 ml geeichten und zugeschmolzenen Pyrexröhrchen mit 2 ml 2 n Salzsäure 12—14 Std im siedenden Wasserbad hydrolysiert. Nach dem Abkühlen titriert man sorgfältig mit 2 n Natronlauge unter Verwendung eines Tropfens Bromthymolblau (0,1%ige alkoholische Lösung), füllt mit Wasser zur Marke auf und filtriert. 2 ml Filtrat gibt man in einen 50 ml-Erlenmeyer-Kolben mit Glasstopfen und fügt 2 ml Acetylacetonreagens zu (man löst 1 ml Acetylaceton, das zur Reinigung bei 70° C im Vakuum destilliert worden ist, in 25 ml 1,25 n Natriumcarbonatlösung. Das Reagens muß immer frisch angesetzt werden). Zur Acetylierung setzt man die Kolben 1 Std in ein flaches Wasserbad von 95—100° C und schließt nach einigen Sekunden fest mit dem Glasstopfen. Nach dem Kühlen versetzt man unter Schütteln mit 20 ml 96%igem Alkohol und 2 ml Ehrlichs-Reagens. (Man löst 1,6 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 30 ml konz. Salzsäure und fügt 30 ml 96%igen Alkohol hinzu. Diese Lösung ist einige Tage bei 2—4° C haltbar.) Nach 45 min mißt man in der 10 mm-Küvette bei 530 mμ. Der Blindansatz enthält an Stelle des Hydrolysates 2 n Salzsäure. Eine schwach gelbe Farbe nach der Hydrolyse gibt eine zu vernachlassigende Extinktion bei 530 mμ. — *Standardkurve.* Von einer Lösung, die 100 mg Glucosaminhydrochlorid/100 ml enthält, versetzt man 0,1, 0,2 und 0,3 ml mit 2 ml 2 n Salzsäure, neutralisiert und verfährt weiter wie oben. Die Konzentrationen betragen dann 0,04, 0,08 und 0,12 mg/26 ml. Von jeder Konzentration macht man 6—8 Bestimmungen. Bei Einhalten der Bedingungen ist die Reproduzierbarkeit sehr gut. Als Normalwerte werden beim Menschen 98 mg Glucosamin/100 ml Serum gefunden; der Prozentgehalt an Glucosamin vom Gesamteiweiß beträgt 1,40—1,46. Die Methode ist auch auf anderes biologisches Material anwendbar.

[1] Scand. J. Clin. Laborat. Invest. **8**, 177—181 (1956). Central Lab., Rikshospitalet, Oslo (Schweden). — [2] Biochemic. J. **27**, 1824 (1933); vgl. diese Z. **103**, 376 (1935). — [3] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **2**, 467 (1948).

E. Müller, Würzburg

Über die Adrenalin- und Noradrenalinbestimmung im Blut und Harn berichten C. H. Brilmayer, H. H. Edel und M. Littig[1].Durch Adsorption an Aluminiumhydroxyd wird (Nor)-Adrenalin aus Blutplasma und Urin extrahiert, durch Behandlung mit Jod in sein farbiges Oxydationsprodukt, Adenochrom, umgewandelt, und dessen Farbintensität spektralphotometrisch gemessen. Es konnten im Blutplasma und Urin keine genauen Bestimmungen durchgeführt werden, da die Absorptionskurven stark veränderlich waren, was auf die Addition von Fremdstoffen zurückgeführt wird. Auf Grund zahlreicher Versuche konnte lediglich ein Normwert ermittelt werden, der es erlaubt, eine pathologische Erhöhung festzustellen. (Anm. des Ref.: Die Unspezifität und Unempfindlichkeit dieser Methode wurde schon von anderen Autoren festgestellt. Eine geeignetere Methode ist die von H. Weil-Malherbe und A. D. Bone[2]).

[1] Med. Klin. **1957**, 1184—1187. Kreiskrankenhaus Ebersberg b. München. — [2] Biochemic. J. **51**, 311 (1952); vgl. diese Z. **157**, 156 (1957). E. Müller, Würzburg

Über die papierchromatographische Bestimmung der Schilddrüsen-Hormone berichtet Gy. Feuer[1]. Zur Trennung von *Thyroxin* (Tx) und *Trijodthyronin* (TJT) erweist sich als bestes Lösungsmittel die obere Phase einer Mischung von Dioxan-Butanol-2n Ammoniak (1 : 4 : 5). Im aufsteigenden System auf Filterpapier Schl. & Sch. 2043a und b dauert die Trennung bei Raumtemperatur 18—20 Std. Dann wird das Chromatogramm bei Raumtemperatur getrocknet, Ammoniak wird bei 100° C in 30 min entfernt, zur Sichtbarmachung der Flecken dient Ninhydrin. Der Unterschied zwischen den R_f-Werten von Tx und TJT beträgt bei jeder Temperatur 0,1—0,2. Die Zunahme der Farbstärke ist bei ansteigender Konzentration gut sichtbar. Zur quantitativen Bestimmung der beiden Thyronin-Abkömmlinge werden die Flecken ausgeschnitten und mit Methanol extrahiert. Die Lichtabsorption der Lösungen wird bei 510 mμ gemessen. In dieser Weise können 5—100 μg Tx oder TJT bestimmt werden. — *Zur Bestimmung im biologischen Material* verreibt man menschliche- bzw. Rind- oder Schweine-Schilddrüsen bei 0° C mit physiologischer Kochsalzlösung, zentrifugiert, und stellt den p_H-Wert der Lösung mit 1 n Salzsäure auf 3 ein. Nach Ausschütteln von Tx und TJT mit Butanol wird die organische Phase zur Trockne gebracht, der Rückstand wird mit Butanol aufgenommen, 0,01—0,02 ml der Lösungen dienen zur Chromatographie. Außer den Tx- und TJT-Flecken sind Flecken von kleinen R_f-Werten sichtbar, die von Aminosäuren und Peptiden stammen. Ein Fleck mit hohem R_f-Wert ist noch nicht identifiziert. Das Verfahren wird durch Monojodthyroxin gestört, das aber in Schilddrüsen nicht vorkommt. Für diagnostische Zwecke werden Tx und TJT aus dem Blutserum mit Butanol extrahiert. Das Verfahren ist zum Unterscheiden gesunder und kranker Schilddrüsen geeignet.

[1] Magyar Kémikusok Lapja **11**, 354—358 (1956) [Ungarisch]. Akad. Wiss., Budapest. J. Plank

Ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Gesamtcholesterins im Blut gibt D. Giarnieri[1] an. Man pipettiert 0,80 ml Serum in einen Erlenmeyer von 50 ml und fügt tropfenweise unter ständigem Umschwenken 19,20 ml eines Gemisches gleicher Teile Äther und Alkohol zu. Nach 90 min langem Stehen filtriert man rasch von der abgesetzten Fällung ab und dampft 10 ml des Filtrates in einem Wasserbad bei 40—55° C zur Trockne ab. Den in 10 ml Chloroform aufgenommenen Trockenrückstand erwärmt man 10 min lang im Thermostaten auf 37° C, gibt dann 4 ml ebenfalls auf 37° C erwärmtes, frisch bereitetes Liebermann-Reagens (Mischung von 40 Vol. Essigsäureanhydrid und 2 Vol. konz. Schwefelsäure) zu, hält den Ansatz nochmals 15 min lang bei einer Temperatur von 37° C

und ermittelt dann die Extinktion bei 620 mμ. Nach Abzug des bei der Durchführung eines Blindversuches erhaltenen Wertes vergleicht man mit einer Eichkurve (im Original), die durch analoge Aufarbeitung von je 0, 2, 4, 6, 8 und 10 ml einer Lösung von 20 mg Cholesterin in 100 ml Chloroform, jedesmal mit reinem Chloroform auf 10 ml ergänzt, erhalten wird.

[1] Ricerca sci. **27**, 389—391 (1957). Univ. Camerino (Italien). K. Söllner

Ein neues Verfahren zur getrennten Bestimmung der oestrogenen Hormone auf der Grundlage des Kober-Testes basiert nach W. Pschyrembel und G. Halder[1] auf einer Reinigung des Harns mit Tierkohle und einer starken Anreicherung der Oestrogene an Aluminiumoxyd. Für klinische Reihenuntersuchungen empfehlen die Verff. folgenden *Arbeitsgang*. 600 ml eines 24 Std-Harns werden mit 10 g Aktivkohle (pulv., Merck) 10 min geschüttelt, durch eine Filternutsche abgesaugt und mit Salzsäure auf p_H 2 angesäuert. Nach 2 Std Kochen unter Rückfluß wird abgekühlt, mit NaOH annähernd neutralisiert und mit Essigsäure-Natriumacetat auf p_H 5—6 eingestellt. Den so vorbereiteten Harn unterwirft man einer Wasserdampfdestillation, wobei flüchtige Phenole entfernt werden (ungefähr 500 ml Destillat). Der erkaltete Harn wird sodann mit 4 mal 200 ml peroxydfreiem Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte wäscht man mit 3 mal 50 ml 10%iger $NaHCO_3$-Lösung. Der verbliebene Totalätherextrakt wird mit 4 mal 50 ml 0,1 n Natronlauge ausgeschüttelt und die wäßrig-alkalische Phase mit Äther reextrahiert. Die wäßrige Phase enthält das Oestriol, während das Oestron im Äther verbleibt. Nach Eindampfen des Äthers zur Trockne löst man den Rückstand in 200 ml Toluol und extrahiert aus dieser Lösung das Oestron durch Ausschütteln mit 4 mal 50 ml 1 n NaOH-Lösung. Nach schwachem Ansäuern der wäßrig-alkalischen Extrakte des Oestrons und Oestriols mit 50%iger Essigsäure wird je mit 4 mal 50 ml Äther extrahiert. Die Ätherextrakte wäscht man mit Wasser und dampft sie zur Trockne. Nach Lösung des Rückstandes in 20 ml heißem aldehydfreiem Äthanol reinigt man über eine mit Äthanol vorbehandelte Säule aus 30 g Aluminiumoxyd (standardisiert, Merck) (10 × 600 mm). Man engt das Äthanoleluat (50 ml) im Vakuum ein, füllt mit Äthanol auf 25 ml auf und verwendet 0,4 ml zur Oestrogenbestimmung nach H. Cohen und R. W. Bates[2]). Dazu versetzt man die 0,4 ml Hormonlösung mit 2 ml konz. Schwefelsäure im Eisbade, erwärmt dann 6 min im siedenden Wasserbad, verdünnt unter Kühlung mit 8 ml 25%iger Schwefelsäure, erhitzt wieder 3 min im siedenden Wasserbad, beläßt anschließend 20 min im Wasserbad von 20°C und mißt innerhalb der nächsten 10 min bei 510 mμ gegen Eosinstandardlösung (8 μg Eosin je Milliliter 0,005 n NaOH-Lösung). Die Verff. geben eine mittlere Fehlerbreite von ± 10% an.

[1] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **306**, 154—164 (1957). Städt. Krankenhaus Friedrichshain, Berlin. — [2] J. clin. Endocrinol. **7**, 701 (1947). H. Pelzer

Hämoglobinbestimmung. *Eine einfache Methode zur Herstellung von Cyan-Methämoglobinlösungen*, die Jahre lang haltbar sind und nur einem internationalen Standard in ihrer Farbtiefe angepaßt werden müssen, um in wenigen Minuten einen nationalen Standard zu liefern, beschreibt E. Dannenberg[1]. — *Arbeitsweise*. Man zentrifugiert Oxalat- oder Fluoridblut sehr gründlich, schwemmt die Blutkörperchen in physiologischer Kochsalzlösung auf, zentrifugiert erneut und wiederholt das Waschen und Sedimentieren etwa 6 mal, da die Haltbarkeit von Cyan-Methämoglobinlösungen anscheinend durch anhaftendes Serumalbumin beeinträchtigt wird. Anschließend werden die Blutkörperchen in etwa der 10fachen Menge Cyanreagens gelöst (200 mg Kaliumhexacyanoferrat(III) + 1 g Natriumhydrogencarbonat + 50 mg Natrium- oder Kaliumcyanid im Liter). Man zentrifugiert scharf, verdünnt

das klare Zentrifugat mit der Reagenslösung, bis es die gewünschte Farbtiefe zeigt, und läßt die erhaltene Blutlösung 2—4 Wochen im Eisschrank stehen. Es setzt sich ein kaum sichtbares Wölkchen von Zellresten ab, von denen abgegossen wird. Blutlösungen, die sich nach solcher Behandlung in 14 Tagen nicht geändert haben, behalten auch nach Monaten noch ihre Farbtiefe. Sie werden in einem Röhrchen eingeschmolzen aufbewahrt. — Dieses Verfahren soll wesentlich genauere Hämoglobinbestimmungen erlauben als die bisher üblichen.

[1] Ärztl. Laborat. **3**, 205—207 (1957). Hospital Mixto, Santiago del Estero (Argentinien). K. Machner

Zur Trennung, Isolierung und Bestimmung der acht bekannten menschlichen Hämoglobine gibt C. A. J. Goldberg[1] eine zusammenfassende Darstellung der bisher angegebenen Methoden. Als Routinemethode wird die *Papierelektrophorese* bei p_H 6,5; 7,8 und 8,6 entweder mit komprimierten oder frei horizontal hängenden Streifen empfohlen, deren sehr eingehende Einzelheiten man im Original einsehen möge. Die Hämoglobine S und D unterscheidet man am besten mit dem *Sichelzellentest* oder der *Ferrohämoglobinlöslichkeit* nach H. A. Itano[2], dessen Methode Verf. etwas modifiziert hat und die sich auch zur Unterscheidung von Hämoglobin H und I verwenden läßt. Von den bei der Elektrophorese schlecht trennbaren Hämoglobinen F und G zeigt F eine große Widerstandsfähigkeit gegen *Alkalidenaturation*.

[1] Clin. Chemistry **3**, 1—19 (1957). Univ. Philadelphia, Pa. (USA). — [2] Science **117**, 89 (1953). E. Müller, Würzburg

Über die Bestimmung des Blutgehaltes von Leberproben zur Korrektur biochemischer Analysen berichten H. Holzer, G. Sedlmayer und M. Kiese[1]. Es wird eine bereits bekannte spektralphotometrische Methode[2] benutzt, die auf dem Unterschied der Absorptionsspektren von Hämiglobin und Hämiglobin-Cyanid beruht. — *Arbeitsweise.* Zur Aufarbeitung der Leberprobe wird die Leber nach einer neuen Mitteilung von H. Holzer[3] mit der 11,5fachen Menge Periston (Polyvinylpyrrolidon „Bayer"), in dem $^1/_{100}$ Volumen Saponin (100 mg Saponin Merck Nr. 7695 werden in 4,0 ml Wasser gelöst) enthalten ist, homogenisiert (Endverdünnung 1:12,5). Man läßt das Homogenat mindestens 20 min stehen und zentrifugiert anschließend 10 min bei 4000 U/min. Der klare Überstand dient zur folgenden Bestimmung. — Zur Aufarbeitung des Blutes wird 0,1 ml Schwanzvenenblut einer Ratte mit 12,4 ml Periston/Saponin wie bei der Leberprobe hämolysiert und zentrifugiert. — Zur spektrophotometrischen Hämoglobinbestimmung und Berechnung des Blutgehaltes der Leberprobe werden jeweils 2,5 ml der Blutverdünnung und des Leberhomogenats in 1 cm-Küvetten mit 0,5 ml 0,2 m Triäthanolaminpuffer (p_H 7,5) und 0,01 ml 10%iger $Fe(CN)_3$-Lösung versetzt. Man mischt gut durch und mißt nach einigen Minuten die Absorption bei 546 und 578 mμ. Anschließend werden 0,01 ml 1 m KCN-Lösung zugegeben. Man mißt erneut die Absorption bei den genannten Wellenlängen und errechnet die Absorptionsdifferenz gegenüber Hämiglobin. Multipliziert man die gefundenen Extinktionsdifferenzen mit den entsprechenden Verdünnungsfaktoren, so erhält man den Prozentgehalt Blut, der in der Leberprobe enthalten ist. Da die Absorptionsspektren von Hämiglobin und Hämiglobin-Cyanid sehr vom p_H-Wert abhängig sind, ist darauf zu achten, daß bei der parallelen Bestimmung des Hämo- plus Hämiglobingehalts von Vollblut und Leberprobe eines Tieres auch jeweils der gleiche Puffer Verwendung findet. — Es werden Kontrollversuche mitgeteilt, die beweisen, daß nach der beschriebenen Aufarbeitungsmethode der gesamte Blutgehalt des Organs erfaßt wird und daß andere Hämoproteine die Bestimmung nicht stören. Weiter

werden einige Beispiele für die Anwendung der Methode gebracht, die die Notwendigkeit der Berücksichtigung des Blutgehalts der Leber bei biochemischen Analysen belegen.

[1] Biochem. Z. **328**, 176—186 (1956). Physiol.-chem. Inst. Univ. Hamburg und Pharmakol. Inst. Univ. Marburg/Lahn. — [2] Evelyn, K. A., u. H. T. Malloy: J. biol. Chemistry. **126**, 655 (1938); Havemann, R.: Biochem. Z. **301**, 116 (1939); s. auch Kiese, M.: Klin. Wschr. **1942**, 565. — [3] Holzer, H.: Biochem. Z. **329**, 117—118 (1957). K. Machner

Eine Ultramikromethode zur Bestimmung von Serumbilirubin mittels der Diazoblau-Reaktion geben R. E. Stoner und H. F. Weisberg[1] an. Sie beruht auf der Tatsache, daß bei höherer Salzsäurekonzentration statt des bekannten roten ein blauer Farbstoff gebildet wird, dessen Absorptionsmaximum bei 580 mμ liegt und der eine größere Extinktion aufweist als der rote Farbstoff mit seinem Maximum bei 530 mμ. Unter den angegebenen Bedingungen stimmen die Ergebnisse gut mit denen der Makromethode von H. T. Malloy und K. A. Evelyn[2] überein. — *Ausführung: A. Gesamtserumbilirubin.* In ein 2,0 ml-Meßkölbchen gibt man 0,2 ml frisch hergestelltes Diazoreagens (siehe unten) und läßt aus einer Ultramikropipette 0,02 oder 0,05 ml Serum an der Wandung einlaufen. Sobald Färbung (direkte Reaktion) eintritt, notiert man den Zeitpunkt und muß 10 min warten; bleibt die Farbentwicklung aus, braucht man nicht zu warten. Man setzt 0,1 ml konz. Salzsäure, nach dem Mischen 0,2 ml gesättigte Ammoniumsulfatlösung zu und mischt abermals. Für den Blindwert mischt man in einem 2,0 ml-Meßkölbchen 0,2 ml Diazoreagens, 0,1 ml konz. Salzsäure und 0,2 ml gesättigte Ammoniumsulfatlösung. Probe und Blindansatz füllt man vom Rand her unter Vermeidung von Aufwirbelung mit absolutem Alkohol zur Marke auf. Nach Verschließen schüttelt man 1 min kräftig und läßt die Kölbchen 10 min horizontal liegen. Ohne die Stopfen zu entfernen zentrifugiert man 5 min bei 2000 U/min, hebt mit einer Pipette mindestens 1,5 ml klaren Überstand (ohne Spur Bodensatz) ab und gibt ihn in eine entsprechende Photometermikroküvette. (Verff. arbeiten mit runden 12×75 mm Coleman-Küvetten oder mit Evelyn-Mikroapparatur.) Den Blindwert stellt man auf 100% Durchlässigkeit bei 580 mμ ein und bestimmt die Gesamtbilirubinkonzentration/100 ml Serum aus einer Standardkurve. *B. Einminuten-Direktbilirubin.* In ein 2,0 ml-Meßkölbchen gibt man 0,2 ml frisch bereitetes Diazoreagens, setzt wie bei A 0,02 oder 0,05 ml Serum zu, verdünnt mit 5% iger Harnstofflösung auf etwa 1,5 ml, gibt 0,1 ml konz. Salzsäure zu und mischt. Für den Blindwert mischt man 0,2 ml Diazoreagens und 0,1 ml konz. Salzsäure in einem 2,0 ml Meßkölbchen. Beide Ansätze füllt man mit 5% iger Harnstofflösung zur Marke auf. Mindestens 1,5 ml pipettiert man wie oben in die Photometerküvette und mißt 1 min nach dem Serumzusatz analog den obigen Angaben. *C. Standardkurve.* In sechs 2,0 ml Meßkölbchen gibt man je etwa 1 ml absoluten Alkohol und versetzt jeweils mit 0,0; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1 und 0,2 ml Bilirubinlösung (siehe unten), das entspricht 0; 0,4; 0,8; 2,0; 4,0 und 8,0 μg Bilirubin, wobei Kölbchen 1 den Blindwert bildet. Jedes Kölbchen versetzt man mit 0,2 ml Diazoreagens und 0,1 ml konz. Salzsäure, füllt mit absolutem Alkohol zur Marke auf und mischt. Nach 15 min füllt man in die Photometerküvetten ein, liest gegen den Blindwert, der auf 100% Durchlässigkeit bei 580 mμ eingestellt ist, ab. Die Ablesungen wiederholt man mehrmals. Die beobachteten Werte trägt man auf halblogarithmisches Papier auf (Durchlässigkeit: logarithmische Ordinate, Konzentration: Abszisse). Mit jeder Untersuchung läßt man Standardwerte laufen, um die Kurve zu kontrollieren. — *Diazoreagens. a) Sulfanilsäure.* 1,0 g der Säure löst man in 15 ml konz. Salzsäure und verdünnt mit Wasser auf 1 l. *b) Natriumnitritlösung.* Man löst 0,5 g des Salzes in Wasser,

verdünnt mit Wasser auf 100 ml und bewahrt nicht länger als 2 Wochen im Kühlschrank auf. Kurz vor Gebrauch gibt man 0,3 ml b zu 10 ml a. — *Bilirubinlösung.* In einem 100 ml-Meßkolben löst man 20,0 mg Bilirubin (Armour) in Chloroform, füllt mit Chloroform zur Marke auf und hebt in brauner Flasche im Kühlschrank auf. (Etwa 1 Jahr haltbar.) Zum Gebrauch verdünnt man 5,0 ml dieser Stammlösung mit Chloroform auf 25,0 ml. Die Lösung enthält 40 μg Bilirubin/ml.

[1] Clin. Chemistry **3**, 22—36 (1957). Mount Sinai Hosp. und Med. School, Chicago Ill. (USA). — [2] J. biol. Chemistry **119**, 481 (1937). E. Müller, Würzburg

Zur colorimetrischen Bestimmung von Harnsäure in Plasma und Serum hat R. M. Archibald[1] die von A. Kern und E. Stransky[2] angegebene Methode umgearbeitet. — *Ausführung.* Man versetzt in einem kleinen Erlenmeyer-Kolben 1 Volumen Plasma oder Serum mit 8 Volumen Wasser und 0,4 Volumen 0,5 n Natronlauge, schüttelt das Gemisch etwa 1 min, gibt unter ständigem Rühren tropfenweise 0,6 Volumen Phosphorwolframsäurelösung zu (50 g $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$+400 ml Wasser + 40 ml 85%ige Orthophosphorsäure 4 Std unter Rückfluß erhitzt, mit Wasser auf 500 ml verdünnt), läßt das ausgeflockte Eiweiß 5 min absitzen und filtriert (Whatman Nr. 42) oder zentrifugiert. 10 Volumen des Filtrats oder der überstehenden Flüssigkeit werden unter Schütteln mit 5 Volumen Glycerin-Silicatreagens [man löst 10 g kristallisiertes Natriumsilicat (Merck, „soluble") in 100 ml heißem Wasser, versetzt mit 20 ml Glycerin und filtriert durch ein Hartfilter, falls die erhaltene Lösung getrübt ist] und 1 Volumen Polyanethol-Natriumsulfonatlösung versetzt (1 g Liquoid La Roche wird in 50 ml Wasser gelöst und die Lösung im Kühlschrank aufbewahrt). Man gibt unter ständigem Rühren noch 1 Volumen der Phosphorwolframsäurelösung zu, läßt das Reaktionsgemisch 15 min stehen und mißt die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung bei 700 mμ. 10 Volumen einer verdünnten Standardlösung, die im Milliliter 0,005 mg Harnsäure enthält (man löst etwa 0,5 g Lithiumcarbonat in 150 ml heißem Wasser, verrührt die Lösung mit genau 1 g Harnsäure, spült mit 300 ml Wasser in einen 1000 ml-Meßkolben, gibt 25 ml 40%ige Formaldehydlösung und 3 ml Eisessig zu, schüttelt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist, und füllt mit Wasser zur Marke auf. Die erhaltene Standardlösung ist im Dunkeln mindestens 1 Jahr haltbar und kann bei Gebrauch entsprechend verdünnt werden), sowie 10 Volumen Wasser (Blindlösung) werden in derselben Weise behandelt wie die Plasma- oder Serumfiltrate. Der Harnsäuregehalt von Plasma oder Serum ergibt sich dann aus folgender Beziehung: mg Harnsäure/100 ml Testlösung = 5 × Absorption der Testlösung/Absorption der Standardlösung.

[1] Clin. Chemistry **3**, 102—105 (1957). Rockefeller Inst. Med. Res., New York, N. Y. (USA). — [2] Biochem. Z. **290**, 419 (1937); vgl. diese Z. **118**, 152 (1939/40).
K. Machner

Eine Vereinfachung zur Harnsäurebestimmung im Blut schlägt R. Casares Aler[1] vor. — *Arbeitsweise.* Das Blutserum wird mit dem gleichen Volumen 10%iger Trichloressigsäure versetzt und zentrifugiert. 2 ml der klaren Lösung versetzt man mit 2 ml 40%iger Natriumcarbonatlösung, 3 ml Wasser und 0,2 ml Folin-Reagens. Nach 10 min vergleicht man mit einer gleichbehandelten Testlösung. *Herstellung der Testlösung.* In 150 ml Wasser löst man 5 g Borax unter Erwärmen und gibt die noch warme Lösung auf 25 mg Harnsäure. Man schüttelt bis zur Lösung und füllt zum Liter auf.

[1] Laboratorio (Granada) **24**, 113—114 (1957). Real Acad. Med., La Coruña (Spanien). Irmgard Pfitzer

Über die Trennung und Identifizierung der Purinbasen im menschlichen Harn berichten B. Weissmann, Ph. A. Bromberg und A. B. Gutman[1]. Zur Anreicherung der Harnpurine werden sie an Dowex 50 (H^+) adsorbiert und dabei von Salzen, Harnstoff, Harnsäure und anderen organischen Substanzen getrennt. Man eluiert mit Ammoniak und erhält außer den Purinen noch Kreatinin und Aminosäuren im Eluat. Zur Abtrennung der Purinbasen säuert man an und fällt sie als Silberverbindungen, die dann mit Salzsäure umgesetzt werden. Die Chloride unterwirft man zweidimensionaler Papierchromatographie, macht im UV-Licht die Flecken sichtbar, eluiert sie einzeln und bestimmt ihre R_f-Werte in eindimensionaler Papierchromatographie. Alle diese Operationen werden genau so durchgeführt, wie es die Verff. für die halbquantitative Bestimmung der Harnpurine angeben (siehe nächstes Referat). Außer durch zweidimensionale Papierchromatographie werden die Purine noch durch abermalige Adsorption an Dowex 50 und Elution mit Salzsäure, die ihre Konzentration linear von 1,00 m nach 4,00 m ändert, in Fraktionen zu 12 ml getrennt, wobei die einzelnen Purine mehr oder weniger ausgeprägte Gipfel zeigen. Gleicher Behandlung werden für die Identifizierung eine große Zahl bekannter Purinkörper unterworfen. Außer Ermittlung der R_f-Werte werden die Extinktionen bei verschiedenen Wellenlängen und unterschiedlichem p_H-Wert bestimmt. Im Normalharn treten 4 Flecken, S, V, W und Z, auf, die nicht identifiziert werden konnten, und von denen Z kein Purin ist. Mitunter kommen noch 2 andere unbekannte Substanzen vor, E und Q. Von ihnen erscheint E häufiger bei Leukämie. Auch die Einwirkung von salpetriger Säure auf einige Purine wird mit zur Identifizierung herangezogen. Als neue Harnpurine werden 1-Methylguanin, N^2-Methylguanin, 8-Hydroxy-7-methylguanin und 1-Methylhypoxanthin nachgewiesen. Die eingehenden Untersuchungen sind mit Abbildungen und umfangreichen Tabellen über R_f-Werte und Extinktionen der Purinkörper versehen.

[1] J. biol. Chemistry **224**, 407—422 (1957). Mount Sinai Hosp. und Columbia Univ., New York (USA). E. Müller, Würzburg

In einer weiteren Mitteilung beschreiben B. Weissmann, Ph. A. Bromberg und A. Gutman[1] die *halbquantitative Bestimmung der Purine* (außer Harnsäure) *im menschlichen Harn.* Wegen der geringen Purinmengen muß nach den gleichen Autoren[2] erst ein Konzentrat wie folgt hergestellt werden. —*Ausführung.* Der über Chloroform gesammelte 24 Std-Harn wird mit Salzsäure auf p_H 2 gebracht, mit Wasser auf 3 l verdünnt, eine Nacht oder länger im Kühlschrank belassen und filtriert. Das Filtrat passiert eine Säule aus 500 ml Dowex 50 (H^+-Form, 8% Vernetzung, 20—50 mesh) in 2 Std. Dann wird die Säule langsam mit 4 l Wasser gewaschen und am nächsten Tag in 2 Std mit 2 l 1 m Ammoniak eluiert. Man bringt im Vakuum fast zur Trockne und füllt auf 100 ml auf. Bei —30° C ist der Ansatz haltbar. Die Lösung wird mit 1 n Schwefelsäure auf p_H 2 gebracht, mit 20 ml 1 m Silbernitratlösung versetzt, 1 Tag im Dunkeln bei Raumtemperatur und 2—3 Tage bei 5° C belassen. Der Niederschlag wird durch 3maliges Suspendieren in 20 ml Wasser und Zentrifugieren gewaschen, dann in 200 ml 0,05 n Salzsäure suspendiert, 5 min im kochenden Wasserbad gerührt, durch ein Filter dekantiert und 1mal mit 100 ml heißer 0,05 n Salzsäure gewaschen. Im Vakuum engt man auf ~ 30 ml ein, läßt im Dunkeln über Nacht zur Abscheidung von kolloidalem Silberchlorid stehen und kann diese Lösung einige Monate bei 5° C aufheben. Zur Papierchromatographie bringt man 0,1 Teile im Vakuum zur Trockne und löst in 0,80 ml 1 n Salzsäure. Auf Whatman-Papier Nr 3 MM trägt man 10 cm von jedem Rand entfernt 3mal nacheinander 20 μl auf und chromatographiert absteigend, zuerst in n-Butanol/0,6 n Ammoniak (6 : 1) bis Adenin das Ende erreicht hat (28—72 Std), dann nach Trocknen in der anderen Richtung mit n-Butanol/89% iger Ameisensäure/Wasser

(77 : 11 : 12) 10—20 Std. Nach Trocknen macht man die Flecken im UV-Licht sichtbar, markiert und schneidet sie aus. Die Stückchen werden 5 min im Vakuum bei 100° C getrocknet, mit 3,5 ml Wasser maceriert und durch Glasfritte filtriert. Die Wellenlänge, bei der man photometriert und die gefundenen Mengen in mg/Tag gehen aus Tab. 1 hervor. Die Purine werden zu 60—85% erfaßt mit Ausnahme von 8-Oxy-7-methylguanin (20%).

Tabelle 1

	mμ	mg/Tag
Hypoxanthin	249	9,7
Xanthin	266	6,1
7-Methylguanin	250	6,5
8-Hydroxy-7-methylguanin	293	1,6
Adenin	262	1,4
Guanin	248	0,4
1-Methylguanin	250	0,6
N^2-Methylguanin	250	0,5
1-Methylhypoxanthin . . .	250	0,4

Es werden noch 3 nicht identifizierte Purine im Harn nachgewiesen. Die Methylxanthine fehlen, wenn kein Kaffee, Tee usw. mit der Nahrung aufgenommen wird.

[1] J. biol. Chemistry **224**, 423—434 (1957). — [2] J. biol. Chemistry **224**, 407 (1957) vgl. das vorstehende Referat. E. Müller, Würzburg

Die Methode zur Bestimmung von Salicylaten im Plasma von B. B. Brodie, S. Udenfriend und A. F. Coburn[1] wird mit Hilfe der Papierchromatographie von S.-P. Chiang und S. Freeman[2] zu einer Mikromethode entwickelt. Die Salicylsäure wird im Papierchromatogramm vom Plasma getrennt und dann mit Eisen(III)-salz umgesetzt und colorimetrisch bestimmt. Es wird aufsteigend in Reagensgläsern auf Whatman-Papier 3 MM chromatographiert, das vorher 8 Std im Soxhlet-Apparat mit Äthanol extrahiert und dann an der Luft getrocknet worden ist. Als Lösungsmittel dient Äthanol. 0,5 μg Salicylat sind in 20 μl Plasma zu bestimmen. — *Arbeitsweise.* 20 μl Plasma werden auf die Startlinie des Papierstreifens gebracht und bei Zimmertemperatur getrocknet. Der Plasmastreifen wird durch Aufbringen von 20 μl 6 n Salzsäure angesäuert und wieder getrocknet. Die Salicylsäure wandert mit der Lösungsmittelfront. Wenn diese eine vorgemerkte Höhe erreicht hat, wird der Papierstreifen getrocknet. Dieser Vorgang wird 3 mal wiederholt. Dann wird ein Streifen von 3 mm über und 7 mm unter der Lösungsmittelfront herausgeschnitten, der die Salicylate enthält. Er wird im kleinen Reagensglas mit 0,5 ml Wasser und 20 μl einer 1%igen Eisen(III)-nitratlösung in 0,07 n Salpetersäure versetzt, die Acidität der Lösung muß zwischen p_H 3 und 5 liegen. Nach 30 min wird die Extinktion im Beckman-Spektrophotometer bei 540 mμ gemessen. Als Blindprobe werden 20 μl salicylatfreies Plasma entsprechend behandelt. — Im Durchschnitt werden 96% der Salicylsäure wiedergefunden. Die Werte lassen sich auch mit Plasmaproben reproduzieren, die 2 Wochen und mehr im Eisschrank gestanden haben.

[1] J. Pharmacol. exper. Therapeut. **80**, 114 (1944). — [2] J. Lab. clin. Med. **49**, 481—485 (1957). Northwest. Univ., Chicago, Ill. (USA). Eva Neuhaus